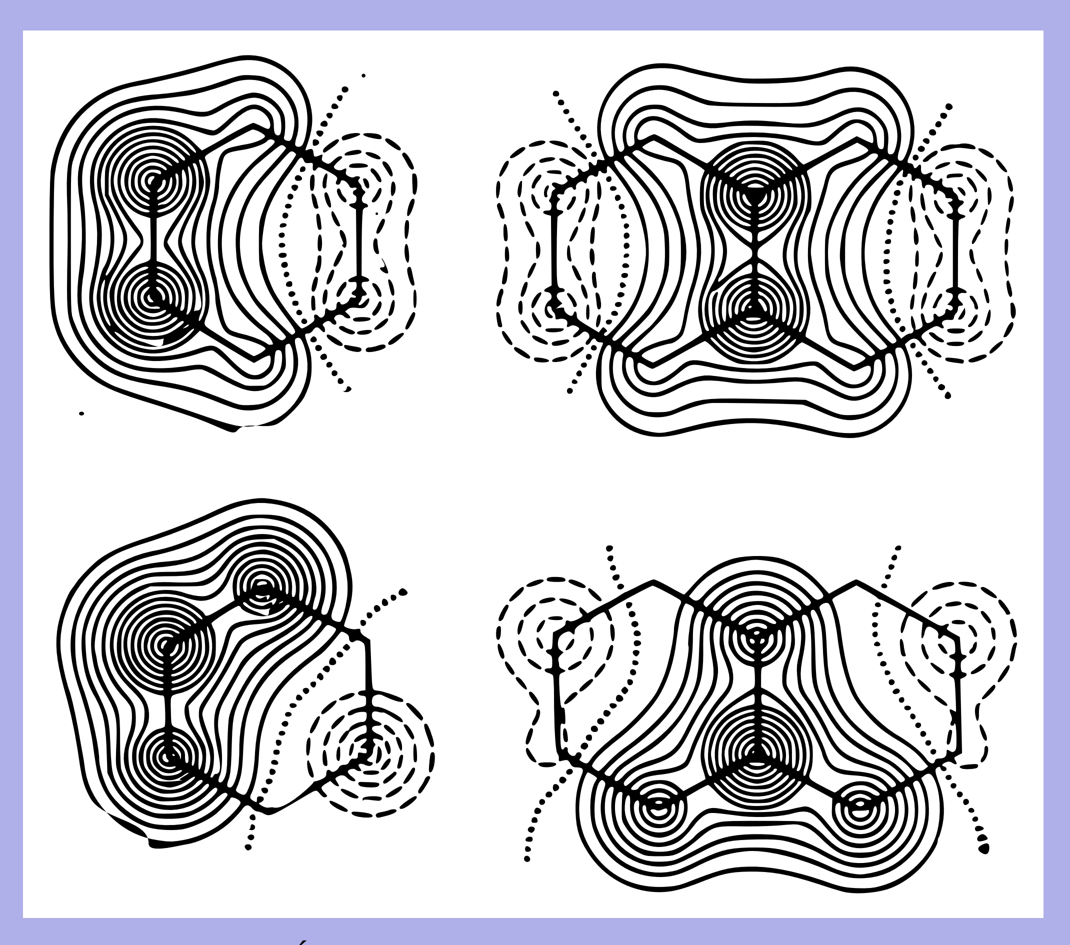
V. Minkine, B. Simkine, R. Miniaev

THÉORIE DE LA STRUCTURE MOLÉCULARE



Éditions Mir Moscou

В. И. МИНКИН, Б. Я. СИМКИН, Р. М. МИНЯЕВ

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»

V. MINKINE, B. SIMKINE, R. MINIAEV

THÉORIE DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE

(COUCHES ÉLECTRONIQUES)

ÉDITIONS MIR · MOSCOU

Traduit du russe
par EUGÈNE OUMANSKI

На французском языке

NOTATIONS

A_x	affinité électronique de l'atome X
a_0	rayon de la première orbite de Bohr
B	induction magnétique
c	vitesse de la lumière
$c_{i\mu}$	coefficient dans le développement d'une OM suivant les OA
D_e	énergie de dissociation
DE	énergie de délocalisation
E	énergie totale d'un système
$E_{\pi b}$	énergie de liaison π
$E_{\sigma b}$	énergie de liaison σ
$E_{s\text{-}o}$	énergie de couplage spin-orbite
e	charge de l'électron
F_μ	indice de valence libre
$F_{\mu\nu}$	élément de matrice de l'opérateur de Fock
g	facteur de Landé
H	opérateur hamiltonien
H_{ij}	intégrale de cœur
I_x	potentiel d'ionisation de l'atome X
i, j, k, l	indices des orbitales moléculaires
J, J_z	nombres quantiques de moment total et de sa projection pour un atome polyélectronique dans l'approximation de Russell-Saunders
J_{ij}	intégrale de Coulomb
K_{ij}	intégrale d'échange
k_B	constante de Boltzmann
L, L_z	nombres quantiques de moment orbital total et de sa projection pour un atome polyélectronique dans l'approximation de Russell-Saunders
L_μ^-	énergie de localisation anionique pour le site μ
L_μ^+	énergie de localisation cationique pour le site μ
l	nombre quantique orbital de l'atome hydrogénoïde
M	masse du noyau
M_L, M_S	nombres quantiques magnétiques orbital et de spin d'un atome polyélectronique
m_l, m_s	nombres quantiques magnétiques orbital et de spin de l'atome hydrogénoïde
m_e	masse de l'électron
n	nombre quantique principal de l'atome hydrogénoïde
n^*	nombre quantique principal effectif
$P_{\mu\nu}$	ordre de la liaison $\mu-\nu$
$\mathbf{p}, \mathbf{p}_z$	opérateurs de l'impulsion et de la projection de l'impulsion

q_μ	charge portée par l'atome μ
$R_{nl}(r)$	partie radiale de la fonction d'onde d'un atome hydrogénoïde
S	nombre quantique de spin d'un atome polyélectronique
$S_{écr}$	constante d'écran
$S_{\mu\nu}$	intégrale de recouvrement entre les OA χ_μ et χ_ν
s	nombre quantique de spin de l'atome hydrogénoïde
T	opérateur de l'énergie cinétique
V	opérateur de l'énergie potentielle
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	partie angulaire de la fonction d'onde d'un atome hydrogénoïde
Z	charge du noyau
α, β	fonctions d'onde de spin
α_μ	intégrales coulombiennes dans les méthodes de Hückel simple et étendue
β_M	magnéton de Bohr
$\beta_{\mu\nu}$	intégrale de résonance dans les méthodes semi-empiriques
γ	rapport gyromagnétique
$\gamma_{\mu\mu}$, $\gamma_{\mu\nu}$	intégrales coulombiennes dans les méthodes semi-empiriques
$\Delta \equiv \nabla^2$	opérateur laplacien
δ	symbole de Kronecker
ε_i	énergie d'une orbitale
ζ	exponentielle orbitale
$\langle\lambda\rangle = \overline{\lambda}$	valeur moyenne d'un opérateur
μ, ν	indices des orbitales atomiques
$(\mu\nu/\lambda\sigma)$	intégrale biélectronique à 4 centres
$\vec{\mu}$	moment dipolaire d'une molécule
φ_i	orbitale moléculaire (OM)
χ_μ	orbitale atomique (OA)
Ψ	fonction d'onde totale d'un système polyélectronique

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

Les propriétés d'un corps sont conditionnées par sa composition et par sa structure: telle est la loi générale de la nature. La chimie qui s'intéresse avant tout aux atomes et aux molécules, à leurs ions et radicaux, ne s'adresse, parmi les multiples particules élémentaires connues à ce jour et qui composent la matière, que, quasi exclusivement, aux noyaux et aux électrons. Ainsi, les plus diverses manifestations chimiques d'une substance — sa réactivité, la structure spatiale des molécules, les plus importantes caractéristiques physiques des atomes, des molécules et de leurs ensembles — sont ramenées aux propriétés des systèmes noyau-électrons, étant régies par les lois physiques qui décrivent les interactions de ces deux types de particules.

Fin XIXe-début XXe siècle, on s'était déjà rendu compte du comportement et des propriétés des électrons, noyaux et autres microparticules qui ne cadraient pas avec les lois parfaitement ordonnées de la mécanique classique: science « accomplie » vers cette époque. Des expériences portant sur les propriétés des noyaux, des électrons et des atomes faisaient état des propriétés ondulatoires de ces particules. Il en découlait une complexité et une diversité de la matière beaucoup plus grandes que l'on ne se l'était imaginé auparavant. Non seulement les principes de la mécanique classique apparaissaient insuffisants: son langage même — l'outillage mathématique — s'avérait incapable d'expliciter les nouveaux résultats.

Les travaux de Max Planck, de Niels Bohr, de Louis de Broglie, d'Erwin Schrödinger et d'autres grands savants furent à l'origine d'une nouvelle mécanique, celle des microparticules, dont la mécanique classique devenait désormais un cas particulier. Au prix d'un renoncement quasi total aux principes classiques habituels cette nouvelle mécanique, appelée *mécanique quantique*, sut généraliser les lois du mouvement. La mécanique quantique constitue le fondement physique de la théorie de la structure et des propriétés atomiques et moléculaires.

1.1. PRINCIPE D'INCERTITUDE

En mécanique classique des microparticules, le mouvement d'un système à n degrés de liberté est totalement caractérisé par la définition de n valeurs d'impulsions et n valeurs de coordonnées pour un instant donné. Il est posé dans ce cas que les $2n$ valeurs de ces variables dynamiques peuvent être déterminées avec une précision voulue. Mais l'étude expérimentale des propriétés des microparticules (atomes, électrons, noyaux, photons, etc.) a montré que cette précision est limitée et régie par le *principe d'incertitude* formulé par Walter Heisenberg en 1927. Selon ce principe, les variables dynamiques caractérisant un système se répartissent en deux groupes complémentaires :

1° coordonnées temporelles et spatiales (t et q),

2° impulsions et énergie (p et E).

Deux variables appartenant à deux groupes différents (par exemple, coordonnées et impulsions; temps et énergie) ne peuvent être déterminées simultanément avec toute précision voulue. Cela ne provient pas des possibilités limitées des appareils ou des techniques, mais d'une loi fondamentale de la nature, mathématiquement exprimée par les relations

$$\Delta q \cdot \Delta p \geqslant \frac{\hbar}{2}, \tag{1.1}$$

$$\Delta t \cdot \Delta E \geqslant \frac{\hbar}{2}, \tag{1.2}$$

où Δp, Δq, ΔE et Δt sont, respectivement, les incertitudes affectant l'impulsion, la coordonnée, l'énergie et le temps.

Les relations (1.1) et (1.2) ne peuvent être ni déduites ni strictement démontrées. C'est l'absence d'exceptions qui permet de les considérer comme justes. L'effet du principe d'incertitude se fait sentir dans tout ce qui nous entoure. Il rend aisée, notamment, la résolution du problème, dont la mécanique classique est incapable de venir à bout : pourquoi l'électron ne tomberait-il pas sur le noyau qui l'attire; logiquement, son mouvement orbital devrait lui faire perdre de l'énergie aux dépens du rayonnement. En effet, si l'électron tombait sur le noyau, sa position serait connue avec une précision correspondant à la taille du noyau, c'est-à-dire à quelque 10^{-13} cm près; par conséquent, $\Delta q \sim 10^{-13}$ cm. D'où l'incertitude sur l'impulsion, déduite de (1.1), deviendrait

$$\Delta p \sim \frac{\hbar}{\Delta q} = 1{,}0545913 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{13} = 1{,}0545913 \cdot 10^{-14} \text{ g·cm/s},$$

alors que l'incertitude sur l'énergie cinétique de l'électron serait

$$\Delta E_c = \frac{\Delta p^2}{2m_e} \sim \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{1}{\Delta q^2} = \frac{1{,}0545913^2 \cdot 10^{-54}}{10^{-26} \cdot 2 \cdot 9{,}109558 \cdot 10^{-28}} =$$
$$= 6{,}104 \cdot 10^{-2} \text{ erg} = 3{,}81 \cdot 10^{10} \text{ eV}.$$

Une telle valeur pour l'énergie cinétique est considérablement supérieure à l'énergie réelle que possèdent les électrons d'un atome: pour l'hydrogène cette énergie est égale à 13,6 eV. Un électron porteur de l'énergie calculée ci-dessus quitterait l'atome.

Les oscillations atomiques et ioniques du réseau cristallin ou de la molécule qui ne disparaissent pas même à zéro absolu sont aussi engendrées par le principe d'incertitude car, en leur absence, la position des atomes ou des ions serait connue avec certitude, la détermination exacte des caractéristiques géométriques du réseau cristallin étant possible.

PROBLÈME 1.1. Avec quelle précision peut-on déterminer les positions instantanées d'une fusée cosmique d'une masse de 40 t, se déplaçant à 8 km/s, et d'une molécule de benzène C_6H_6 qui se déplace à la température normale?

1.2. POSTULATS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

La mécanique quantique repose en sa totalité sur quelques principes fondamentaux qui, tout comme le principe d'incertitude, ne découlent d'aucune théorie stricte et que l'on ne peut pas démontrer par voie logique, mais reflètent tout simplement une immense expérience pratique, condensée sous une forme mathématique appropriée, ainsi que l'intuition scientifique des créateurs de cette science.

Postulat I. *Tout état d'un système est entièrement définissable par une certaine fonction $\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_n, t)$ des coordonnées de toutes les particules formant le système et du temps, dite fonction d'état ou fonction d'onde *) du système.*

La grandeur $|\Psi|^2 d\tau$ exprime la probabilité de trouver le système dans un élément de volume $d\tau$. La fonction d'état d'un système doit satisfaire

1° aux conditions d'univocité, de finitude et de continuité pour la totalité de l'espace des variables;

2° à la condition d'intégrabilité quadratique pour la totalité de l'espace (ou à la condition de normalisation) **):

$$\int |\Psi|^2 d\tau = \int \Psi^* \Psi d\tau = 1, \tag{1.3}$$

Ψ^* étant une fonction conjuguée complexe à Ψ et $d\tau = dq_1 \ldots dq_n$ un élément du volume. Cette condition traduit le fait que la probabilité de trouver le système dans la totalité du volume est égale à l'unité.

*) La fonction Ψ est souvent appelée *fonction d'onde* d'un système, car elle répond à l'équation de Schrödinger qui présente une analogie avec les équations d'onde de la mécanique classique.

**) Ici, comme partout ailleurs, l'absence de limites d'intégration veut dire que l'intégration s'étend à tout l'espace.

PROBLÈME 1.2. Lesquelles des fonctions ci-dessous répondent-elles aux conditions imposées aux fonctions d'état et dans quel domaine de variation de l'argument: e^x, e^{x^2}, $x^n e^{-x^2}$, $\sin x \cdot e^{-x^2}$?

Postulat II. *A chaque variable dynamique (coordonnée, impulsion, énergie, etc.) on fait correspondre un opérateur linéaire auto-adjoint. Dans la mécanique quantique tous les rapports fonctionnels entre les grandeurs de la mécanique classique sont remplacés par ceux des opérateurs*

Qu'est-ce un opérateur? Un *opérateur* **L** est la loi, selon laquelle on fait correspondre une fonction g à une autre fonction f dans un espace quelconque. L'opérateur exprime l'action à effectuer pour transformer la fonction f en fonction g:

$$\mathbf{L}f = g. \tag{1.4}$$

Un opérateur **L** est dit *linéaire* si, pour deux fonctions quelconques f_1 et f_2 et pour deux quantités quelconques α_1 et α_2, la relation suivante est valable:

$$\mathbf{L}(\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) = \alpha_1 \mathbf{L} f_1 + \alpha_2 \mathbf{L} f_2. \tag{1.5}$$

Un opérateur **L** est *auto-adjoint* (*hermitien*) si, pour toutes fonctions f et g, on peut écrire

$$\int f^* \mathbf{L} g \, d\tau = \int g (\mathbf{L}^* f^*) \, d\tau \tag{1.6}$$

$\mathbf{L}^*$ étant obtenu à partir de **L** par inversion du signe précédant la partie imaginaire. On appelle *somme des opérateurs* $\mathbf{L}_1$ et $\mathbf{L}_2$ un opérateur dont l'action conduit au résultat égal à la somme des résultats de l'action de chacun des opérateurs à additionner, c'est-à-dire

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 \tag{1.7}$$

si pour toute fonction

$$\mathbf{L}f = \mathbf{L}_1 f + \mathbf{L}_2 f. \tag{1.8}$$

Un opérateur **L** est dit *produit à gauche* des opérateurs $\mathbf{L}_1$ et $\mathbf{L}_2$

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2, \tag{1.9}$$

si pour toute fonction f

$$\mathbf{L}f = \mathbf{L}_1 (\mathbf{L}_2 f). \tag{1.10}$$

Deux opérateurs $\mathbf{L}_1$ et $\mathbf{L}_2$ sont *commutatifs*, c'est-à-dire

$$[\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2] \equiv \mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{L}_1 = 0 \tag{1.11}$$

si pour toute fonction f

$$\mathbf{L}_1 (\mathbf{L}_2 f) = \mathbf{L}_2 (\mathbf{L}_1 f). \tag{1.12}$$

PROBLÈME 1.3. Lesquels de ces opérateurs sont linéaires: a) $\frac{d}{dx}$; b) $\frac{d^n}{dx^n}$; c) $\cos x$; d) ∇^2; e) $e^{-\frac{d}{dx}}$; f) $\left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy}\right)$?

PROBLÈME 1.4. Vérifier si les opérateurs $\frac{d}{dy}$ et $i\frac{d}{dy}$ sont auto-adjoints.

PROBLÈME 1.5. Démontrer que le produit de deux opérateurs linéaires **A** et **B** est un opérateur linéaire.

Considérons maintenant les opérateurs correspondant aux principales grandeurs physiques. De même qu'en mécanique classique, où les caractéristiques d'un système sont exprimées par définition des coordonnées et des impulsions de toutes les particules, en mécanique quantique les opérateurs de diverses grandeurs physiques sont définis par les opérateurs de la coordonnée et de l'impulsion. L'opérateur correspondant à une coordonnée n'est autre chose qu'une coordonnée. Son action sur une fonction consiste à la multiplier par $\vec{r}$, c'est-à-dire

$$\vec{\mathbf{r}}f = \vec{r}f. \tag{1.13}$$

L'opérateur impulsion $\vec{\mathbf{p}}$ est défini par les opérateurs des projections de cette impulsion, par exemple, sur les axes de coordonnées cartésiennes:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_x &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}; \\ \mathbf{p}_y &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}; \\ \mathbf{p}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}. \end{aligned} \tag{1.14}$$

Ainsi, par exemple,

$$\mathbf{p}_x f(x) = -i\hbar\frac{\partial f(x)}{\partial x}. \tag{1.15}$$

Une fonction $f(p, q)$ de variables dynamiques quelconques est remplaçable par l'opérateur $\mathbf{f}(p, q)$ qui est déduit de l'expression classique de cette fonction en remplaçant p et q par les opérateurs correspondants **p** et **q**:

$$\mathbf{f}(p, q) = f(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \tag{1.16}$$

Ainsi, l'opérateur énergie cinétique de l'électron est aisément obtenu en remplaçant, dans l'expression classique

$$T = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{p_x^2}{2m_e} + \frac{p_y^2}{2m_e} + \frac{p_z^2}{2m_e}, \tag{1.17}$$

les composantes de l'impulsion p_x, p_y et p_z par les opérateurs correspondants pris dans (1.14):

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2m_e}(\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \tag{1.18}$$

ou en introduisant le symbole Δ (*opérateur laplacien*):

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{1.19}$$

L'expression (1.18) pour l'opérateur **T** devient alors

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta. \tag{1.20}$$

L'énergie totale E d'un système classique est égale à la somme des énergies cinétique T et potentielle V. De même, dans la mécanique quantique, l'opérateur de l'énergie totale $\mathbf{H} = \mathbf{E}$ (*opérateur hamiltonien* du système) est la somme des opérateurs **T** (énergie cinétique) et **V** (énergie potentielle):

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}. \tag{1.21}$$

L'énergie potentielle $V = V(q, t)$ n'est fonction que des coordonnées et du temps et, par conséquent, l'opérateur **V** coïncide avec l'expression classique:

$$\mathbf{V} = V(q, t). \tag{1.22}$$

Ces exemples de construction des opérateurs correspondant à quelques variables dynamiques témoignent du fait que *la mécanique quantique, pour s'édifier et se justifier, ne peut, par principe, se passer de la mécanique classique.*

Voyons maintenant, quels sont les opérateurs de la mécanique quantique satisfaisant à la condition (1.11), c'est-à-dire quels opérateurs sont en commutation entre eux. Il est facile de se rendre compte que $[\mathbf{x}, \mathbf{y}] = 0$; $[\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y] = 0$, etc.

Les opérateurs impulsion **p** et coordonnée $\vec{\mathbf{r}}$ ne sont pas commutatifs. Pour ces opérateurs les relations suivantes se vérifient aisément:

$$\begin{aligned} [\mathbf{p}_x, \mathbf{x}] &= \mathbf{p}_x\mathbf{x} - \mathbf{x}\mathbf{p}_x = -i\hbar; \\ [\mathbf{p}_y, \mathbf{y}] &= \mathbf{p}_y\mathbf{y} - \mathbf{y}\mathbf{p}_y = -i\hbar; \\ [\mathbf{p}_z, \mathbf{z}] &= \mathbf{p}_z\mathbf{z} - \mathbf{z}\mathbf{p}_z = -i\hbar. \end{aligned} \tag{1.23}$$

PROBLÈME 1.6. Trouver le commutateur $\left[\frac{d^2}{dx^2}, e^{-\alpha x} - \frac{1}{x^n}\right]$.

Notons que deux grandeurs physiques ne sont mesurables simultanément que si leurs opérateurs sont commutatifs (la démonstration en sera donnée p. 17). L'absence de commutation entre les opérateurs **p** et $\vec{\mathbf{r}}$ indique donc que la coordonnée et l'impulsion d'une même particule ne peuvent être mesurées simultanément en toute rigueur. Ainsi, les relations (1.23) sont une autre expression mathématique du principe d'incertitude.

Postulat III. *Une fonction d'état doit satisfaire à l'équation*

$$\mathbf{H}(p, q, t)\,\Psi(q, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(q, t). \tag{1.24}$$

Cette équation ne peut être déduite. Postulée par Schrödinger en 1926, elle est connue sous le nom d'*équation de Schrödinger.*

La résolution des problèmes usuels de la chimie structurale ou de la physique moléculaire exige, pour interpréter la réactivité ou les propriétés physiques des molécules, la seule connaissance des états stationnaires du système : ceux qui sont indépendants du temps. Il est évident que dans ce cas-là l'hamiltonien du système est également indépendant du temps. La fonction d'onde Ψ peut alors être représentée comme produit de la partie coordonnée $\Psi(q)$ par la partie temps $\Phi(t)$

$$\Psi(q, t) = \Psi(q)\cdot\Phi(t). \tag{1.25}$$

En portant (1.25) dans (1.24) et en séparant les variables, on obtient

$$\frac{\mathbf{H}\Psi(q)}{\Psi(q)} = i\hbar\,\frac{\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t}}{\Phi(t)}. \tag{1.26}$$

Le premier membre de (1.26) est indépendant du temps et le second, des coordonnées; par conséquent, chacun des deux membres de l'équation doit être égal à une constante E qui définit, comme cela sera démontré plus bas, l'énergie totale du système :

$$\mathbf{H}\Psi(q) = E\Psi(q); \tag{1.27}$$

$$i\hbar\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = E\Phi(t). \tag{1.28}$$

L'expression (1.27) est appelée *équation de Schrödinger des états stationnaires.* C'est une équation différentielle linéaire du deuxième ordre aux dérivées partielles de forme elliptique. La fonction $\Psi(q)$ est dite fonction propre de l'opérateur H, alors que E est sa valeur propre. Il découle de la théorie des équations du type (1.27) qu'un opérateur auto-adjoint linéaire (c'est le cas de $\mathbf{H}$) possède un système complet de fonctions propres *). A chaque valeur propre E_i correspond une fonction propre $\Psi_i(q)$. Si une valeur propre E_i correspond simultanément à plusieurs fonctions propres Ψ_{i_μ} $(i_\mu = i+1,$

---

*) Un système de fonctions f_i $(i = 1, 2, \ldots, \infty)$ est complet, si toute fonction g peut être dévéloppée en série suivant les fonctions f_i :

$$g = \sum_{i=1}^{\infty} c_i f_i, \quad \text{où} \quad c_i = \int f_i^* g\, d\tau.$$

Si, de plus, pour toutes fonctions f_i et f_j de ce système, $\int f_i^* f_j\, d\tau = \delta_{ij}$, le système est appelé *complet* et *orthonormé.*

$i + 2, \ldots, i + m$), un tel état est dit *dégénéré*, son coefficient de dégénérescence étant égal à m. Toute combinaison linéaire de fonctions dégénérées relatives à un état dégénéré, satisfait également à l'expression (1.27) avec la même valeur propre E_i.

PROBLÈME 1.7. Démontrer que si Ψ_1 et Ψ_2 sont deux fonctions propres de l'opérateur **H** qui correspondent à deux valeurs propres différentes E_1 et E_2, toute leur combinaison linéaire n'est point une fonction propre de cet opérateur **H**.

Deux fonctions Ψ_i et Ψ_j qui correspondent à deux valeurs propres E_i et E_j sont orthogonales, c'est-à-dire, satisfont à

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = 0, \quad i \neq j. \tag{1.29}$$

Un système de fonctions propres d'un i-ième état dégénéré n'est pas obligatoirement orthogonal, mais on peut toujours trouver des combinaisons linéaires de ces fonctions qui le sont. Dans le cadre de notre exposé un système de fonctions propres de l'opérateur **H** sera toujours considéré comme orthonormé. La condition, selon laquelle les fonctions Ψ_i ($i = 1, 2, \ldots, \infty$) sont à la fois orthogonales et normalisées, s'écrit

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = \delta_{ij}, \tag{1.30}$$

où $\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases}$ (c'est le *symbole de Kronecker*). D'une manière analogue, pour tout opérateur **L**, les fonctions φ_i et les nombres L_i ($i = 1, 2, \ldots$) satisfaisant à l'équation

$$\mathbf{L}\varphi_i = L_i \varphi_i \tag{1.31}$$

sont appelés, respectivement, *fonctions propres* et *nombres propres* de l'opérateur **L**. Si **L** est un opérateur auto-adjoint (hermitien), toutes les affirmations ci-dessus relatives à l'opérateur **H** sont également valables pour cet opérateur: le système de fonctions φ_i est complet ; deux fonctions φ_i et φ_j correspondant à deux nombres différents L_i et L_j sont orthogonales.

PROBLÈME 1.8. Trouver les fonctions propres et les valeurs propres de l'opérateur $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$ sur $[0, a]$ si $\varphi(0) = \varphi(a) = 0$.

Si l'on est en présence de deux opérateurs différents $\mathbf{L}_1$ et $\mathbf{L}_2$, les fonctions propres de l'un et celles de l'autre ne sont pas les mêmes. Mais cette règle connaît une exception d'une importance capitale que nous donnons ici sans aucune démonstration : si deux opérateurs $\mathbf{L}_1$ et $\mathbf{L}_2$ sont en commutation (c'est-à-dire $[\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2] = 0$), les fonctions propres de l'un sont aussi celles de l'autre : $\mathbf{L}_1\varphi = L_1\varphi$ et $\mathbf{L}_2\varphi = L_2\varphi$.

Ainsi, s'il y a un opérateur **L** commutant avec **H**, le système de fonctions d'onde Ψ_i de l'opérateur **H** est aussi le système de fonctions propres de l'opérateur **L**.

Postulat IV. *Si un système peut présenter les états définis par deux fonctions d'onde* Ψ_1 *et* Ψ_2, *il peut aussi présenter l'état décrit par*

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2, \tag{1.32}$$

c_1 et c_2 étant des constantes quelconques que l'on trouve avec la relation suivante (voir la note de la page 13):

$$c_i = \int \Psi_i^* \Psi d\tau.$$

Ce postulat est connu sous le nom de *principe de superposition*. La fonction Ψ (1.32) doit satisfaire à la condition de normalisation (1.3) qui impose que

$$\int \Psi^2 d\tau = \int (c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2)^2 d\tau = c_1^2 \int \Psi_1^2 d\tau +$$
$$+ 2c_1c_2 \int \Psi_1\Psi_2 d\tau + c_2^2 \int \Psi_2^2 d\tau = 1.$$

Compte tenu de la condition de normalisation et d'orthogonalité des fonctions Ψ_1 et Ψ_2, on obtient

$$c_1^2 + c_2^2 = 1. \tag{1.33}$$

L'état décrit par fonction Ψ est donc tel que le système est soit dans l'état Ψ_1 avec la probabilité c_1^2, soit dans l'état Ψ_2 avec la probabilité c_2^2.

Postulat V. *La moyenne de la grandeur physique* λ, *jouissant d'opérateur quantomécanique* $\boldsymbol{\lambda}$; *est définie, pour l'état* Ψ, *par la relation*

$$\bar{\lambda} \equiv \langle\lambda\rangle = \int \Psi^* \boldsymbol{\lambda} \Psi d\tau \equiv \langle\Psi \mid \lambda \mid \Psi\rangle. \tag{1.34}$$

Cette dernière notation a été introduite par Paul Dirac.

Comme il découle de (1.34), la moyenne de l'énergie totale d'un système dans l'état Ψ s'écrit

$$E = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\tau \equiv \langle\Psi \mid \mathbf{H} \mid \Psi\rangle. \tag{1.35}$$

Le moment dipolaire du système est

$$\langle\vec{\mu}\rangle \equiv \bar{\vec{\mu}} = \langle\Psi \mid \vec{\mu} \mid \Psi\rangle, \tag{1.36}$$

où $\vec{\mu} = \sum_i e_i\vec{r}_i$ est l'opérateur moment dipolaire du système, e_i et $\vec{r}_i$, respectivement, la charge et le rayon-vecteur de l'i-ième particule.

Soit un jeu de fonctions Ψ_i ($i = 1, 2, \ldots, \infty$) formant le système complet de fonctions propres de l'opérateur **H**, c'est-à-dire

$$\mathbf{H}\Psi_i = E_i\Psi_i. \tag{1.37}$$

Développons Ψ en série selon les fonctions de ce système (voir la note de la page 13):

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i\Psi_i, \tag{1.38}$$

où $c_i = \int \Psi_i^*\Psi d\tau$. Substituons (1.38) dans (1.35); étant donné l'orthonormalité du système, il vient

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} c_i^*c_j \langle\Psi_i \mid \mathbf{H} \mid \Psi_j\rangle = \\ = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} c_i^*c_jE_j\delta_{ij} = \sum_{i=1}^{\infty} | c_i |^2 E_i. \tag{1.39}$$

La même chose s'observe pour tout opérateur **L**, dont le système de fonctions propres Ψ_i coïncide avec celui de l'opérateur **H**, les fonctions Ψ_i étant solutions de l'équation

$$\mathbf{L}\Psi_i = L_i\Psi_i \quad (i = 1, 2, \ldots, \infty), \tag{1.40}$$

la valeur moyenne $\bar{L}$ étant

$$\bar{L} = \langle\Psi \mid \mathbf{L} \mid \Psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} c_i^*c_j \langle\Psi_i \mid \mathbf{L} \mid \Psi_j\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} | c_i |^2 L_i. \tag{1.41}$$

Si Ψ coïncide avec une des fonctions Ψ_i, il vient

$$\bar{E} = E_i, \quad \bar{L} = L_i. \tag{1.42}$$

Cela conduit à deux conclusions importantes:

1) en mécanique quantique, une grandeur physique ne possède une valeur exacte dans un état Ψ donné que lorsque la fonction d'onde décrivant l'état du système est une fonction propre de l'opérateur correspondant à cette grandeur physique;

2) deux opérateurs (**H** et **L**, dans notre cas) à un même système de fonctions propres peuvent avoir simultanément des valeurs certaines; autrement dit, ils sont mesurables simultanément en toute rigueur.

PROBLÈME 1.9. **Calculer les moyennes des grandeurs suivantes: a) r^{-1}; b) r^{-2}; c) r^2; d) r, étant donné que la fonction d'onde du système a la forme**

$$\Psi_n = \left[\frac{(2n)!}{(2Z)^{n+1}}\right]^{-1/2} r^{n-1}e^{-Zr}.$$

Démontrons maintenant que si deux grandeurs physiques L et M peuvent avoir simultanément des valeurs certaines, leurs opérateurs **L** et **M** sont en commutation. Mathématiquement, le fait de posséder simultanément des valeurs certaines se traduit, pour deux grandeurs physiques L et M, par l'identité des systèmes de fonctions propres des opérateurs **L** et **M** (voir plus haut):

$$\mathbf{L}\Psi_i = L_i\Psi_i, \quad \mathbf{M}\Psi_i = M_i\Psi_i. \tag{1.43}$$

Multiplions à gauche ces deux équations, respectivement, par **M** et par **L** et soustrayons la seconde équation de la première. Etant donné que L_i et M_i sont des nombres permutables, il vient

$$(\mathbf{ML} - \mathbf{LM})\,\Psi_i = (L_iM_i - M_iL_i)\,\Psi_i = 0. \tag{1.44}$$

On a de même pour toute fonction

$$(\mathbf{ML} - \mathbf{LM})\,\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i\,(\mathbf{ML} - \mathbf{LM})\,\Psi_i = 0, \tag{1.45}$$

où Ψ a été développée en série $\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i\Psi_i$.

Cette dernière égalité (1.45) exprime, si l'on se réfère à (1.12), la commutation des opérateurs **L** et **M**:

$$[\mathbf{M}, \mathbf{L}] = (\mathbf{ML} - \mathbf{LM}) = 0. \tag{1.46}$$

PROBLÈME 1.10. Est-il possible de mesurer simultanément en toute rigueur la vitesse et l'énergie potentielle d'une particule qui se déplace dans un champ sphériquement symétrique à potentiel $V(r) = av^2 + (br^2 + e^{-cr^2})$, a, b et c étant des constantes et v étant la vitesse de la particule?

Postulat VI. *La fonction d'onde d'un système de particules à spin demi-entier (particulièrement, d'un système d'électrons) est antisymétrique par rapport à la permutation des coordonnées de deux particules quelconques*:

$$\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_i, \ldots, q_j, \ldots, q_n) = \\ = -\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_j, \ldots, q_i, \ldots, q_n). \tag{1.47}$$

L'antisymétrie de la fonction d'onde des électrons découle du fait qu'ils sont identiques (indiscernables): il est impossible par principe de discerner expérimentalement les différents électrons d'un atome, d'une molécule, etc. Ce postulat a été introduit par Wolfgang Pauli en 1925. On en reparlera en détail dans le chapitre 3.

1.3. MÉTHODE VARIATIONNELLE

Une solution exacte de l'équation stationnaire de Schrödinger (1.27) ne peut être obtenue que pour les plus simples systèmes (atome d'hydrogène, molécule ionisée d'hydrogène, oscillateur harmonique,

etc.). La plupart des problèmes de la chimie et de la mécanique quantiques sont résolus à l'aide de méthodes approchées. Les plus importantes techniques fournissant des solutions approximatives sont la méthode variationnelle et la théorie des perturbations. La méthode variationnelle est basée sur le théorème suivant.

Théorème. Si la plus faible valeur propre de l'hamiltonien **H** d'un système est égale à E_1 et si Ψ_1 est la fonction d'onde exacte de l'état correspondant, alors pour toute fonction normalisée Ψ quelconque se vérifie la relation suivante:

$$\bar{E}=\int \Psi^*\mathbf{H}\Psi\, d\tau \geqslant \int \Psi_1^*\mathbf{H}\Psi_1\, d\tau = E_1. \tag{1.48}$$

En effet, une fonction Ψ quelconque peut être représentée sous forme d'une série de fonctions propres orthonormées d'un opérateur hermitien quelconque, y compris **H**:

$$\Psi=\sum_{i=1}^{\infty} c_i\Psi_i. \tag{1.49}$$

Si Ψ est normalisée, il vient

$$\int \Psi^*\Psi\, d\tau = \sum_i c_i^*c_i \int \Psi_i^*\Psi_i\, d\tau = 1$$

ou

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i^*c_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 = 1. \tag{1.50}$$

En remplaçant Ψ de (1.48) par le développement (1.49), on obtient (voir 1.39):

$$\bar{E}=\sum_{i,\,j=1}^{\infty} c_i^*c_jE_j\delta_{ij}=\sum_{i=1}^{\infty} c_i^*c_iE_i=\sum_{i=1}^{\infty} c_i^2E_i. \tag{1.51}$$

Après avoir multiplié les deux membres de l'équation (1.50) par E_1 et soustrait l'expression ainsi obtenue de (1.51), il vient

$$\bar{E}-E_1=\sum_{i=1}^{\infty} c_i^2\,(E_i-E_1). \tag{1.52}$$

c_i^2 étant toujours positif ou nul et E_1 étant, conformément à la condition imposée, le plus faible nombre propre de l'opérateur **H** (c'est-à-dire, $E_i \geqslant E_1$), $\bar{E} \geqslant E_1$ et, donc,

$$\bar{E} = \int \Psi^*\mathbf{H}\Psi d\tau \geqslant E_1. \tag{1.53}$$

La fonction d'onde approchée substituée dans (1.48) est dite *fonction d'essai.* Plus cette fonction d'essai est proche de la fonction

exacte, plus l'énergie obtenue à l'aide de la fonction d'essai est proche de sa valeur réelle. Pour que la fonction d'essai soit plus souple, on y introduit des inconnues variables $c_1, c_2, \ldots, c_n$. Les valeurs de $c_1, c_2, \ldots, c_n$ sont trouvées à partir des conditions

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_i}=0, \quad i=1,\ 2,\ \ldots,\ n. \tag{1.54}$$

PROBLÈME 1.11. En utilisant la méthode variationnelle, déterminer la valeur de c pour la fonction $\Psi = e^{-cr^2}$ (en unités atomiques). $\mathbf{H} = -1/2\nabla^2 - \frac{1}{r}$.

1.4. MÉTHODE VARIATIONNELLE DE RITZ

Dans la méthode variationnelle de Ritz la fonction d'essai Ψ est prise sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions indépendantes

$$\Psi=\sum_{i=1}^{n} c_i\varphi_i, \tag{1.55}$$

$c_1, c_2, \ldots$ étant les paramètres à faire varier. En substituant la fonction (1.55) dans l'expression de l'énergie (1.48) et en considérant Ψ non normalisée, on obtient

$$E=\frac{\sum\limits_i\sum\limits_j c_i^*c_j\int \varphi_i^*\mathbf{H}\varphi_j\,d\tau}{\sum\limits_i\sum\limits_j c_i^*c_j\int \varphi_i^*\varphi_j\,d\tau}=\frac{\sum\limits_i\sum\limits_j c_i^*c_jH_{ij}}{\sum\limits_i\sum\limits_j c_i^*c_jS_{ij}}; \tag{1.56}$$

$H_{ij} = \int \varphi_i^*\mathbf{H}\varphi_j d\tau$ étant les éléments de matrice de l'hamiltonien $\mathbf{H}$ et $S_{ij} = \int \varphi_i^*\varphi_j d\tau$ la matrice des intégrales de recouvrement des fonctions. Récrivons (1.56) sous une autre forme:

$$\sum_i\sum_j c_i^*c_jH_{ij}-E\sum_i\sum_j c_i^*c_jS_{ij}=0. \tag{1.57}$$

Les équations (1.54) constituent les conditions du minimum de l'énergie calculée au moyen de l'expression (1.56). En dérivant (1.57) par rapport à c_i^*, on obtient

$$-\frac{\partial E}{\partial c_i^*}\sum_i\sum_j c_i^*c_jS_{ij}-E\sum_j c_jS_{ij}+\sum_j c_jH_{ij}=0. \tag{1.58}$$

Il découle des conditions (1.54) que

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*}\sum_i\sum_j c_i^*c_jS_{ij}=0, \tag{1.59}$$

et (1.58) est ainsi transformé en système d'équations:

$$\sum_{j}^{n} c_j H_{ij} - E \sum_{j}^{n} c_j S_{ij} = 0, \tag{1.60}$$

qui peut être écrit sous forme plus commode:

$$\sum_{j=1}^{n} c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0. \tag{1.61}$$

Le système d'équations linéaires homogènes (1.61) n'a des solutions non triviales que si son déterminant est nul, c'est-à-dire

$$| H_{ij} - ES_{ij} | = 0. \tag{1.62}$$

Cette équation est dite *séculaire*; en la résolvant on trouve n racines E_1, E_2, . . ., E_n. La plus faible valeur E_i correspond à l'énergie de l'état fondamental, les autres racines représentent les valeurs d'énergies des états excités.

Pour aboutir à la fonction d'onde de l'état fondamental, la plus petite racine de l'équation (1.62) est à substituer dans le système d'équations (1.61), après quoi on trouve les coefficients c_i. Les fonctions d'onde des états excités sont obtenues de façon analogue.

1.5. THÉORIE DES PERTURBATIONS

La théorie des perturbations est une autre méthode approchée de la mécanique quantique, d'une importance capitale. Supposons que l'on cherche à résoudre l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi.$$

Dans le cas où il est possible de représenter l'opérateur **H** en tant que somme de deux opérateurs

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(0)} + \lambda\mathbf{H}^{(1)}, \tag{1.63}$$

étant donné que le problème est complètement résolu pour $\mathbf{H}^{(0)}$ (ce qui revient à affirmer que dans l'équation

$$\mathbf{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} \tag{1.64}$$

les fonctions propres $\Psi_1^{(0)}$, $\Psi_2^{(0)}$, . . . et les valeurs propres E_1, E_2, . . . sont connues) et que l'opérateur $\lambda\mathbf{H}^{(1)}$ est une faible perturbation de l'opérateur **H**, la façon la plus efficace de résoudre l'équation complète de Schrödinger (1.27) consiste à recourir à la théorie des perturbations.

Récrivons l'équation (1.27) sous la forme

$$(\mathbf{H}^{(0)} + \lambda\mathbf{H}^{(1)})\,\Psi_n = E_n\Psi_n. \tag{1.65}$$

Posons que la série E_i^0 ($i = 1, 2, \ldots$) ne comporte pas de valeurs identiques: toutes les solutions de Ψ_n sont donc non dégénérées; Ψ_n et E_n étant des fonctions de λ, on peut les développer en séries de forme

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \ldots, \tag{1.66}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots \tag{1.67}$$

En portant (1.66) et (1.67) dans (1.65), on a

$$\begin{aligned}\mathbf{H}^0\Psi_n^{(0)} + \lambda(\mathbf{H}^{(1)}\Psi_n^{(0)} + \mathbf{H}^0\Psi_n^{(1)}) + \lambda^2(\mathbf{H}^{(1)}\Psi_n^{(1)} + \mathbf{H}^0\Psi_n^{(2)}) + \ldots = \\ = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} + \lambda(E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)}) + \\ + \lambda^2(E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)}) + \ldots\end{aligned} \tag{1.68}$$

Cette équation sera satisfaite pour différents λ si les coefficients affectés aux λ de même puissance sont égaux dans les deux membres de l'équation:

$$\mathbf{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}; \tag{1.69}$$

$$(\mathbf{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} - \mathbf{H}^{(1)}\Psi_n^{(0)}; \tag{1.70}$$

$$(\mathbf{H}^{(0)} - E_n^{(0)})\Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} - \mathbf{H}^{(1)}\Psi_n^{(1)}; \tag{1.71}$$

. . . .

L'équation (1.69) est déjà résolue. Pour aboutir à la solution de l'équation (1.70), il faut développer $\Psi_n^{(1)}$ en série suivant le système complet de fonctions orthonormées:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} c_m \Psi_m^{(0)}. \tag{1.72}$$

En portant (1.72) dans (1.70), en multipliant à gauche par $\Psi_n^{(0)*}$ les deux membres de l'équation ainsi obtenue et en intégrant, il vient

$$0 = E_n^{(1)} - \int \Psi_n^{(0)*}\mathbf{H}^{(1)}\Psi_n^{(0)*}\, d\tau. \tag{1.73}$$

C'est ainsi que l'on obtient l'énergie de perturbation du premier ordre:

$$E_n^{(1)} = H_{nn}^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*}\mathbf{H}^{(1)}\Psi_n^{(0)}\, d\tau. \tag{1.74}$$

Les coefficients c_m ($m \neq n$) peuvent être trouvés par une substitution analogue, en multipliant par $\Psi_m^{(0)*}$:

$$c_m = \frac{H_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{1.75}$$

Le coefficient c_n se déduit aisément à partir de la condition de normalisation de Ψ_n. Cette condition conduit à $c_n = 0$, aussi la fonction $\Psi_n^{(1)}$ a-t-elle la forme

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{\substack{m=1 \\ (m \neq n)}}^{\infty} \frac{H_{mn}^{1}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}. \tag{1.76}$$

En développant la fonction $\Psi_n^{(2)}$ de l'équation (1.71) et en procédant de la même façon que dans (1.73) à (1.75), il est possible d'obtenir les corrections du second ordre pour l'énergie et pour la fonction d'onde. Compte tenu des corrections du premier et du second ordre, E_n et Ψ_n deviennent

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda H_{nn}^{(1)} + \lambda^2 \sum_{m (\neq n)} \frac{H_{nm}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \ldots, \tag{1.77}$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m (\neq n)} \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_n^{(0)} +$$

$$+ \lambda^2 \sum_{k (\neq n)} \left[\sum_{m (\neq n)} \frac{H_{km}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \right.$$

$$\left. - \frac{H_{km}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right] \Psi_k^{(0)} + \lambda^3 (\ldots) + \ldots \tag{1.78}$$

L'équation (1.76) confirme la condition qui rend la théorie des perturbations applicable:

$$| H_{mn}^{(1)} | \ll | E_n^{(0)} - E_m^{(0)} |, \tag{1.79}$$

ce qui veut dire que les éléments de matrice de l'opérateur $\mathbf{H}^{(1)}$ doivent être petits devant les différences entre niveaux énergétiques non perturbés.

CHAPITRE 2

ATOMES MONOÉLECTRONIQUES

Bien que, parmi les atomes de la classification périodique, l'hydrogène et ses isotopes soient les seuls à posséder un électron, l'étude de ces systèmes revêt une importance capitale pour la chimie quantique. Cela est dû au fait que l'équation de Schrödinger ne peut être résolue d'une manière exacte que pour les atomes et ions à un seul électron (atomes hydrogénoïdes), les solutions obtenues servant de base à l'étude de problèmes plus complexes relatifs aux atomes polyélectroniques et aux molécules.

2.1. RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER POUR L'ATOME D'HYDROGÈNE

Considérons le mouvement de l'électron autour d'un noyau immobile. Abstraction faite du moment de spin de l'électron, l'hamiltonien du système peut s'écrire

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 + \mathbf{V}(r). \tag{2.1}$$

L'énergie potentielle $\mathbf{V}(r)$ est celle de l'interaction coulombienne du noyau porteur de la charge Ze avec l'électron:

$$V = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{2.2}$$

Le potentiel de Coulomb étant sphériquement symétrique (il ne dépend que de la distance séparant les particules en présence), il est préférable de résoudre ce problème dans les coordonnées sphériques liées aux coordonnées cartésiennes par les relations

$$\left.\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi; \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi; \\ z &= r \cos\theta; \end{aligned}\right\} \tag{2.3}$$

$$dv = dxdydz = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr,$$

dv étant un élément de volume.

Le fait de passer aux coordonnées sphériques permet de séparer les variables de l'équation de Schrödinger, ce qui n'est pas possible, lorsque celle-là est exprimée en coordonnées cartésiennes.

Dans les coordonnées sphériques l'opérateur laplacien (1.19) prend la forme

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \qquad (2.4)$$

PROBLÈME 2.1. Obtenir l'expression du laplacien (1.19) en coordonnées sphériques.

En portant (2.1) et (2.4) dans l'équation de Schrödinger (1.27), on obtient

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\Psi = 0. \qquad (2.5)$$

Cette équation aux dérivées partielles peut être résolue par séparation de variables:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi). \qquad (2.6)$$

En substituant (2.6) dans (2.5) et en multipliant par $\frac{r^2}{R\Theta\Phi}$, on a

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) = -\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\Phi\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}. \qquad (2.7)$$

Le premier membre de l'égalité (2.7) n'est fonction que de la variable r et le second est fonction des variables Θ et φ. Or, l'égalité de ces deux membres qui dépendent de variables différentes ne peut être assurée qui si leurs valeurs respectives sont égales à une certaine constante C. Ainsi, pour R, on tire de (2.7) l'équation

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)R - CR = 0. \qquad (2.8)$$

En procédant de même, on peut séparer les variables θ et φ du second membre de l'équation (2.7) qui devient

$$-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = C;$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) + C\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}. \qquad (2.9)$$

Le second membre de l'équation (2.9) ne dépend que de φ et son premier membre que de θ; leurs valeurs respectives sont donc égales à une constante que nous désignerons par m^2. Le choix d'un nombre positif pour la constante est dicté par le fait que la fonction Φ ne répond aux conditions physiques que si la constante n'est pas négative.

Il est facile d'obtenir deux équations:

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=m^2;$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+C\sin^2\theta=m^2, \tag{2.10}$$

que l'on peut récrire sous la forme

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+m^2\Phi=0; \tag{2.11}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\left(C-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0. \tag{2.12}$$

Nous avons ainsi séparé les variables θ et φ.

2.1.1. Résolution de l'équation pour Φ

Il est facile de se rendre compte par substitution directe que la solution de l'équation (2.11) se ramène à la fonction

$$\Phi=Ae^{\pm im\varphi}. \tag{2.13}$$

La fonction d'onde étant univoque par définition,

$$\Phi\ (\varphi=0)=\Phi\ (\varphi=2\pi) \tag{2.14}$$

ou

$$A=Ae^{\pm im2\pi};\quad e^{\pm im2\pi}=1. \tag{2.15}$$

En se servant de la formule d'Euler pour les nombres complexes, on donne à (2.15) la forme

$$\cos(2\pi m)\pm i\sin(2\pi m)=1. \tag{2.16}$$

Cette égalité n'est possible que si

$$m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots \tag{2.17}$$

Les valeurs de m ne peuvent donc être qu'entières. On obtient la constante A à partir de la condition de normalisation de la fonction d'onde

$$\int_0^{2\pi}\Phi^*\Phi\,d\varphi=A^2\int_0^{2\pi}e^{im\varphi}e^{-im\varphi}\,d\varphi=A^2 2\pi=1. \tag{2.18}$$

La forme définitive de la fonction Φ est la suivante:

$$\Phi=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm im\varphi}. \tag{2.19}$$

2.1.2. Résolution de l'équation pour Θ. Polynômes de Legendre

L'équation (2.12) est bien connue en théorie des équations différentielles. Elle n'a des solutions finies que lorsque sont satisfaites les conditions

$$C = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots; \tag{2.20}$$

$$-l \leqslant m \leqslant l, \tag{2.21}$$

ses solutions ayant la forme de ce que l'on appelle fonctions ou polynômes de Legendre. Les fonctions Θ normalisées ont l'aspect

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2}\,\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta). \tag{2.22}$$

Les fonctions $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ sont appelées *polynômes de Legendre associés*; elles sont définies par

$$P_l^{|m|}(\cos\ \theta) = \frac{1}{2^l l!}\,[1-(\cos\theta)^2]^{|m|/2}\,\frac{d^{l+|m|}}{(d\cos\theta)^{l+|m|}}\,(\cos^2\theta-1)^l. \tag{2.23}$$

Les polynômes de Legendre associés (2.23) sont liés aux polynômes de Legendre (2.24)

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l\,!}\,\frac{d^l}{(d\cos\theta)^l}\,(\cos^2\theta-1)^l \tag{2.24}$$

par la relation

$$\begin{aligned} P_l^{|m|}(\cos\theta) &= (1-\cos^2\theta)^{|m|/2}\,\frac{d^{|m|}}{(d\cos\theta)^{|m|}}\,P_l(\cos\theta)\,; \\ P_l^0\ (\cos\theta) &= P_l(\cos\theta). \end{aligned} \tag{2.25}$$

PROBLÈME 2.2. Obtenir les quatre premiers polynômes de Legendre associés en se servant de l'équation (2.23).

Le *Tableau 1* présente la forme des fonctions $\Theta_{l,\,m}(\theta)$ pour quelques valeurs de l.

Tableau 1

Forme des fonctions $\Theta_{l,\,m}(\theta)$

l	Fonction	l	Fonction
0	$\Theta_{0,0} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$	2	$\Theta_{2,0} = \frac{1}{4}\sqrt{10}\,(3\cos^2\theta-1)$
1	$\Theta_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{6}\cos\theta$		$\Theta_{2,\pm1} = \frac{1}{2}\sqrt{15}\sin\theta\cos\theta$
	$\Theta_{1,\pm1} = \frac{1}{2}\sqrt{3}\sin\theta$		$\Theta_{2,\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{15}\sin^2\theta$

PROBLÈME 2.3. Les polynômes de Legendre associés sont des fonctions orthogonales, c'est-à-dire

$$\int_{-1}^{1} P_l^{|m|}(y)\, P_{l'}^{|m|}(y)\, dy = \begin{cases} 0 & \text{si} \quad l \neq l', \\ \dfrac{2(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!} & \text{si} \quad l = l'. \end{cases}$$

S'assurer de l'orthogonalité des trois premiers polynômes de Legendre (voir *Tableau 1*).

Le produit des fonctions $\Theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$ constitue la *partie angulaire de la fonction d'onde*:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\, \Phi_m(\varphi). \qquad (2.26)$$

Les fonctions Y_{lm} sont dites *fonctions* ou *harmoniques sphériques*. En substituant les expressions pour $\Theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$ de (2.22) et (2.19) dans (2.26), la partie angulaire s'écrit, sous sa forme générale:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{1}{2\pi}\, \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)\, e^{im\varphi}; \qquad (2.27)$$

$$l = 0, 1, 2, \ldots; \quad m = -l, -l+1, \ldots, 0, 1, 2, \ldots, l.$$

2.1.3. Résolution de l'équation pour *R*. Polynômes de Laguerre

Récrivons l'équation (2.8) sous une autre forme, en remplaçant C par la relation (2.20):

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[\frac{2E}{a_0 e^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R = 0, \qquad (2.28)$$

où

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}. \qquad (2.29)$$

Cette équation a fait l'objet de nombreuses études physico-mathématiques et l'on sait que sa solution est à chercher sous forme de la série

$$R(r) = e^{-\mu r} r^l \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j, \qquad (2.30)$$

où

$$\mu = \left(-\frac{2E}{a_0 e^2}\right)^{1/2}, \quad E < 0. \qquad (2.31)$$

En portant (2.30) et (2.31) dans (2.29), il vient

$$e^{-\mu r}\left[-2\mu \sum_{j=0}^{\infty} b_j (j+l)\, r^{j+l-1} + \sum_{j=0}^{\infty} (j+l)(j+l-1)\, b_j r^{j+l-2} + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{2Za_0^{-1}}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^{j+l}\right] = 0. \qquad (2.32)$$

L'expression en crochets doit s'annuler pour toute valeur de r. Cela n'est possible que lorsque la somme des coefficients affectés aux mêmes puissances de r est nulle. En rassemblant les coefficients associés à r^{j+1}, on obtient la relation de récurrence

$$b_{j+2}=\frac{2\mu(j+l+1)-2Za_0^{-1}}{(j+l+2)(j+l+1)-l(l+1)}\,b_{j+1}. \tag{2.33}$$

Il faut que la fonction (2.30) soit finie, quelle que soit la valeur de r, ce qui équivaut à affirmer que la série $\sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j$ doit être convergente. Confrontons cette série au développement bien connu de la fonction $e^{2\mu r}$:

$$e^{2\mu r}=1+2\mu r+\ldots+\frac{(2\mu)^{j+1}r^{j+1}}{(j+1)!}+\frac{(2\mu)^{j+2}r^{j+2}}{(j+2)!}+\ldots \tag{2.34}$$

Lorsque j est grand, les termes voisins de cette série sont liés par la relation

$$\frac{(2\mu)^{j+2}}{(j+2)!}\,\frac{(j+1)!}{(2\mu)^{j+1}}=\frac{2\mu}{j+2}\sim\frac{2\mu}{j}. \tag{2.35}$$

La relation reliant deux termes voisins de la série (2.30), lorsque j est grand, a également la forme

$$\frac{b_{j+2}}{b_{j+1}}\sim\frac{2\mu j}{j^2}=\frac{2\mu}{j}. \tag{2.36}$$

La série $\sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j$ est ainsi proche de la fonction $e^{2\mu r}$, et l'on peut donc écrire la fonction (2.30) comme suit:

$$R(r)\sim e^{-\mu r}r^l e^{2\mu r}=r^l e^{\mu r}. \tag{2.37}$$

Lorsque $r\to\infty$, la fonction (2.37) tend vers l'infini selon la loi exponentielle. Pour que la condition de finitude de la fonction d'onde soit satisfaite pour toute valeur de r, il est nécessaire de rompre la série; il faut donc que, pour un j quelconque, se vérifie la condition $b_{j+2}=0$ ou bien

$$2\mu(j+l+1)=2Za_0^{-1},\quad j=0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{2.38}$$

En désignant

$$j+l+1=n,\quad n=1,\ 2,\ \ldots, \tag{2.39}$$

on obtient la relation entre l et n:

$$l\leqslant n-1,\quad \text{où } l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ n-1. \tag{2.40}$$

En reportant μ de (2.38) dans (2.31), on obtient l'expression de l'énergie totale de l'atome d'hydrogène

$$E=-\frac{1}{n^2}\left(\frac{Z^2e^2}{2a_0}\right)=-\frac{Z^2m_e e^4}{2n^2\hbar^2}, \tag{2.41}$$

identique à la formule de Bohr.

La grandeur n est le *nombre quantique principal*, appelé ainsi, parce que cette grandeur détermine, selon (2.41), l'énergie de l'atome hydrogénoïde.

Compte tenu de la normalisation, la fonction (2.30), dite *partie radiale de la fonction d'onde*, s'écrit

$$R_{nl}(r)=\left\{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}e^{-\frac{Zr}{a_0n}}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{a_0n}\right). \tag{2.42}$$

La fonction $L_{n+l}^{2l+1}(r)$ est ce qu'on appelle *polynôme de Laguerre associé* qui est lié au polynôme de Laguerre $L_{n+l}(r)$ par la relation différentielle suivante (formule de Rodrigues):

$$L_n^k(r)=\frac{d^k}{dr^k}L_n(r), \tag{2.43}$$

où

$$L_n(r)=e^r\frac{d^n}{dr^n}(r^ne^{-r}). \tag{2.44}$$

Les polynômes de Laguerre à n et l différents sont mutuellement orthogonaux, ce qui détermine l'orthogonalité des fonctions radiales.

Tableau 2

Fonctions $R_{nl}(r)$ normalisées

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}re^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2Z^2r^2}{27a_0^2}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}-\frac{Z^2r^2}{6a_0^2}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}r^2e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

Ecrivons la fonction $R_{nl}(r)$ pour $n = 1$ et $l = 0$:

$$R_{10}(r) = -\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} L_1^1\left(\frac{2Zr}{a_0}\right) =$$

$$= -2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \frac{d}{dr}\left[e^{\frac{2Zr}{a_0}} \frac{d}{dr}\left(\frac{2Zr}{a_0} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\right)\right] =$$

$$= 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}. \quad (2.45)$$

On a porté dans le *Tableau 2* les fonctions $R_{nl}(r)$ pour différentes valeurs de n et de l.

PROBLÈME 2.4. Trouver la forme des fonctions $R_{nl}(r)$ pour $n = 2, 3$ et démontrer qu'elles sont orthonormées.

2.2. ORBITALES ATOMIQUES

La fonction d'onde totale d'un atome hydrogénoïde dépend de trois nombres quantiques n, l et m, dont les valeurs entières et l'interdépendance découlent des conditions de finitude et de continuité de la fonction d'onde:

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)\,\Theta_{lm}(\theta)\,\Phi_m(\varphi) = R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.46)$$

L'existence de nombres quantiques discontinus est donc impliquée par les conditions mathématiques imposées à la fonction d'onde. Ce résultat de la théorie quantique stricte est un immense pas en avant par rapport à la théorie de Bohr, où l'idée de quantification n'était que *postulée*.

Sur la proposition de Mulliken, la fonction d'onde (2.46) qui correspond à une certaine combinaison de trois nombres quantiques n, l et m est habituellement appelée *orbitale atomique* (OA). Tout en soulignant l'existence d'une analogie avec les orbites de Bohr — trajectoires que les électrons suivraient en tournant autour du noyau— ce nom permet en même temps de différencier la notion classique d'orbite et celle d'orbitale qui a, en mécanique quantique, une signification stochastique.

Le sens physique du nombre quantique principal n devient clair, si l'on se réfère à la résolution exposée pour la partie radiale de la fonction d'onde et à la formule exprimant l'énergie d'un atome hydrogénoïde (2.41). Le sens physique des nombres quantiques l et m sera expliqué plus loin. En classification des états électroniques des

atomes chaque valeur du nombre quantique l est désignée par une lettre :

l	0	1	2	3	4	5
Notation . . .	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

La fonction à $l = 0$ est dite fonction *s*, celle à $l = 1$ fonction *p* et ainsi de suite.

Les quatre premières notations tirent leur origine des noms de lignes spectrales atomiques : *s*, *p*, *d*, *f* sont les initiales des mots

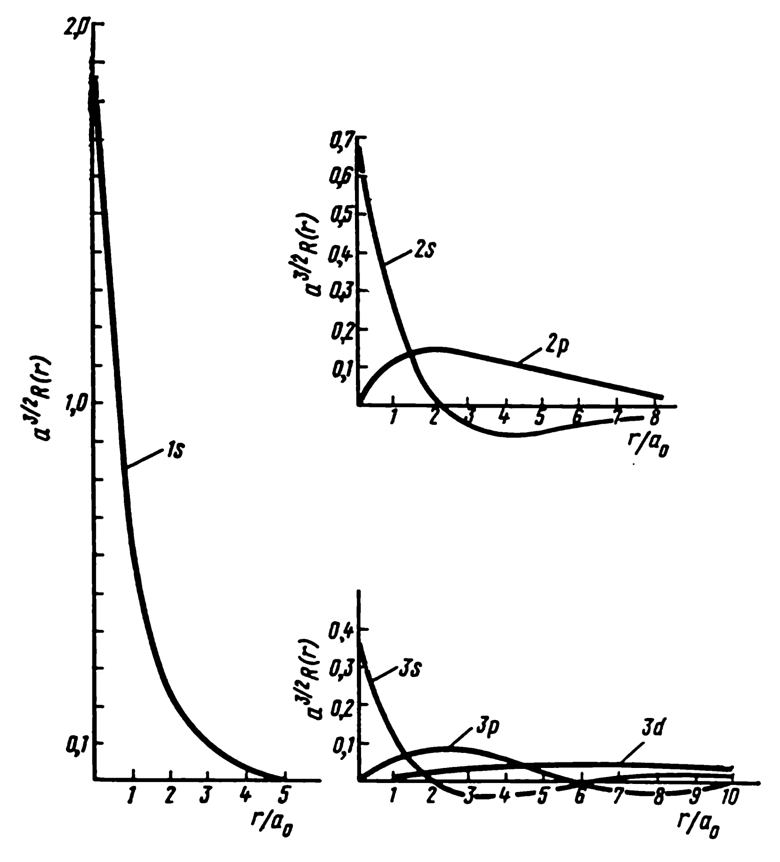


Fig. 1. Forme des fonctions radiales pour l'atome d'hydrogène.

anglais sharp, principal, diffuse, fundamental. Ces noms furent attribués aux séries de raies spectrales de l'atome d'hydrogène, connues depuis longtemps et en détail.

La probabilité de présence de l'électron dans l'espace compris entre r et $r+dr$ s'écrit, selon (2.3),

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi =$$

$$= [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} [Y_{lm}(\theta, \varphi)]^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi =$$

$$= [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = P_{nl}(r)\, dr. \qquad (2.47)$$

La fonction $P_{nl}(r)$ qui définit la probabilité de trouver l'électron à la distance r du noyau est appelée *fonction de distribution radiale.* Sur les figures 1 et 2 on peut voir la fonction radiale $R_{nl}(r)$ et la fonction de distribution radiale $P_{nl}(r)$ pour certaines combinaisons des nombres quantiques n et l. Les points où la partie radiale s'annule sont les *points nodaux* ou *nœuds* tout court. Une surface, en tout point de laquelle la partie radiale s'annule, est appelée par analogie *surface nodale.* On peut voir sur la figure 1 que les fonctions radiales $1s$, $2p$ et $3d$ n'ont pas de nœuds, ne traversant pas l'axe r; les fonctions $2s$ et $3p$ ont chacune un nœud et la fonction $3s$ en possède deux. On se rend aisément compte que le nombre de nœuds de la partie radiale est toujours égal à $n-l-1$.

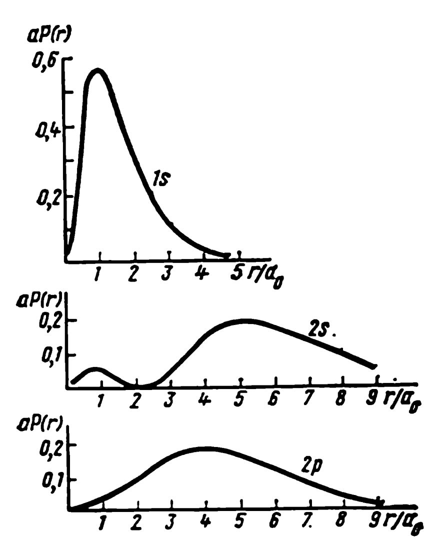


Fig. 2. Fonctions radiales de distribution pour l'atome d'hydrogène.

La probabilité de présence de l'électron en un point quelconque de l'espace est fonction non seulement de la valeur de r, mais aussi des valeurs des angles θ et φ; elle dépend donc aussi bien de la partie radiale $R_{nl}(r)$ que de la partie angulaire $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ de l'orbitale atomique. Examinons de plus près les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Les fonctions (2.27) sont complexes, ce qui découle clairement de la forme des fonctions Φ (2.19). Or, dans la plupart des cas, il est plus commode d'avoir affaire à des fonctions réelles. Les fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ et $Y_{l-m}(\theta, \varphi)$ étant dégénérées, on peut profiter de la propriété des fonctions dégénérées, selon laquelle leur combinaison linéaire est également une solution de l'équation de Schrö-

Tableau 3

Parties angulaires de la fonction d'onde pour l'atome d'hydrogène

l	m	Y_{lm}	Combinaison linéaire	Notation
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	—	s
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}}\cos\theta$	—	p_z
1	—1	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}}\sin\theta\sin\varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{11}-Y_{1-1})$	p_y
1	1	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}}\sin\theta\cos\varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11}+Y_{1-1})$	p_x
2	0	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	—	d_{z^2}
2	1	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin 2\theta\cos\varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{21}+Y_{2-1})$	d_{xz}
2	—1	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin 2\theta\sin\varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{21}-Y_{2-1})$	d_{yz}
2	2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\theta\cos 2\varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22}+Y_{2-2})$	$d_{x^2-y^2}$
2	—2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\theta\sin 2\varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{22}-Y_{2-2})$	d_{xy}

dinger avec la même valeur propre (cf. p. 13). Les fonctions Y'_{lm} et Y''_{lm} sont solutions de l'équation (2.9):

$$Y'_{lm}=\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{lm}+Y_{l-m});\qquad Y''_{lm}=\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{lm}-Y_{l-m}). \tag{2.48}$$

Alors, à la place des fonctions (2.27) on a deux séries de solutions réelles:

$$Y_{lm}(\theta,\ \varphi)=\left[\frac{1}{2\pi}\,\frac{(2l+1)}{2}\,\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2}P_l^{|m|}(\cos\theta)\begin{cases}\cos|m|\varphi,\\ \sin|m|\varphi,\end{cases} \tag{2.49}$$

où $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$, $m = 0, 1, 2, \ldots, l$. Pour passer de (2.27) à (2.49), on utilise les formules d'Euler :

$$\sin m\varphi = \frac{e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}}{2i};$$

$$\cos m\varphi = \frac{e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}}{2}.$$

On peut admettre, sans perdre pour autant le caractère général des relations, que les fonctions à $\sin |m| \varphi$ correspondent aux valeurs négatives de m et que les fonctions à $\cos |m| \varphi$ correspondent à ses valeurs positives.

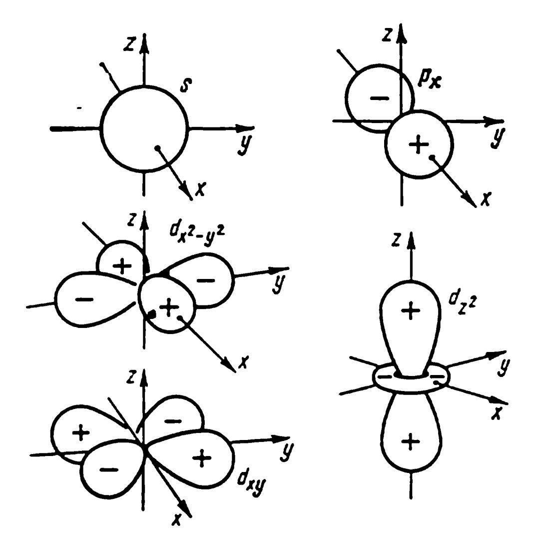


Fig. 3. Diagramme des parties angulaires de la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène.

Le *Tableau 3* présente les fonctions angulaires (2.49) pour quelques valeurs de l et de m.

Le fait de ranger les harmoniques sphériques et leurs combinaisons linéaires parmi les orbitales orientées selon les axes cartésiens devient clair, si l'on considère les relations (2.3) entre les coordonnées sphériques et cartésiennes, d'où l'on déduit :

$$\cos\theta = \frac{z}{r};$$

$$\sin\theta \sin\varphi = \frac{y}{r};$$

$$\sin\theta \cos\varphi = \frac{x}{r}.$$

Les parties angulaires des fonctions, regroupées dans le *Tableau 3*, sont reprises sur les diagrammes de la figure 3. Ces courbes sont obtenues en reliant tous les points de l'espace pour lesquels l'harmonique sphérique a une même valeur numérique. Les sections de ces surfaces par les plans des coordonnées xy et xz sont représentées sur la figure 4.

L'harmonique sphérique de l'orbitale s est indépendant des angles θ et φ, ce qui se traduit par le fait que cette fonction a la même

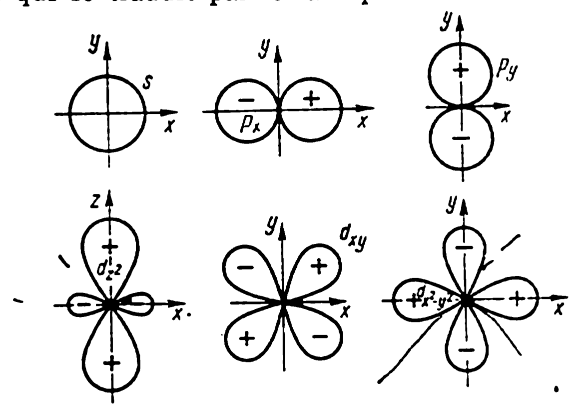


Fig. 4. Diagramme des parties angulaires de la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène dans les plans des coordonnées.

valeur, quelle que soit la direction ; la probabilité de présence de l'électron est donc la même pour toutes les directions. L'orbitale p_z a la forme d'une cosinusoïde volumique allongée le long de l'axe des z, le signe de cette orbitale en un point quelconque de l'espace étant déterminé par le signe de cos θ. L'orbitale p_z est nulle en tout point du plan xy ($\theta = 90°$) qui est donc le plan nodal de cette orbitale. Les orbitales p_x et p_y ont pour plans nodaux, respectivement, les plans zy et zx. Les orbitales d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} et $d_{x^2-y^2}$ possèdent chacune deux plans nodaux perpendiculaires l'un à l'autre, tandis que les orbitales s et d_{z^2} n'en ont pas du tout. Le nombre total des nœuds et des plans nodaux de toute OA est égal à $n - 1$, n étant le nombre quantique principal.

Passons maintenant à la fonction totale de l'orbitale atomique d'un atome hydrogénoïde. Les fonctions d'onde réelles et normalisées pour quelques valeurs de n, l et m sont regroupées dans le *Tableau 4*.

La représentation graphique d'une fonction d'onde totale est difficile à réaliser, car celle-là dépend de trois variables : r, θ et φ, On est donc obligé de se servir de plusieurs courbes pour une seule fonction. Un des procédés utilisés consiste à combiner deux relations pour les parties angulaire et radiale. La figure 5 montre une telle représentation pour l'orbitale $2p_x$. Sans fournir une image suffisam-

Tableau 4

Fonctions d'onde d'un atome hydrogénoïde

n	l	m	Notation	Fonction
1	0	0	$1s$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	0	$2s$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2	1	0	$2p_z$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} re^{-\frac{Zr}{a_0}}\cos\theta$
2	1	1	$2p_x$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} re^{-\frac{Zr}{2a_0}}\sin\theta\cos\varphi$
2	1	—1	$2p_y$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} re^{-\frac{Zr}{2a_0}}\sin\theta\sin\varphi$
3	0	0	$3s$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
3	1	0	$3p_z$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right) re^{-\frac{Zr}{3a_0}}\cos\theta$
3	1	1	$3p_x$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right) re^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin\theta\cos\varphi$
3	1	—1	$3p_y$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right) re^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin\theta\sin\varphi$
3	2	0	$3d_{z^2}$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2e^{-\frac{Zr}{3a_0}}(3\cos^2\theta-1)$
3	2	1	$3d_{xz}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi$
3	2	—1	$3d_{yz}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi$
3	2	2	$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin^2\theta\cos 2\varphi$
3	2	—2	$3d_{xy}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin^2\theta\sin 2\varphi$

ment claire, cette représentation n'en renferme pas moins tout ce qui est nécessaire pour évaluer Ψ (r, θ, φ) en tout point de l'espace.

Les courbes de contour spatiales pour Ψ et Ψ^2 en fonction de deux variables (la troisième étant fixe) sont le meilleur moyen de représenter une fonction d'onde totale. Sur la figure 5 les valeurs de Ψ et Ψ^2 sont présentées en fonction de celles de x et de y (z étant nul). Ces courbes sont établies par ordinateur. Des programmes spéciaux existent qui permettent non seulement de calculer la fonction, mais aussi de choisir une échelle et une projection appropriées et de construire la surface de la fonction concernée (Ψ ou Ψ^2) à l'aide d'un traceur de courbes.

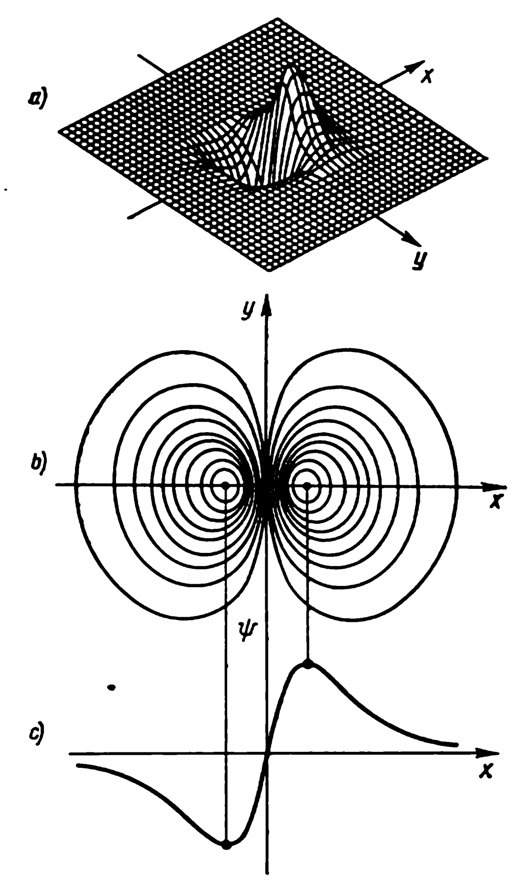


Fig. 5. Différentes représentations de la fonction d'onde totale $2p_x$:

a — représentation tridimensionnelle; b — courbes de contour (les courbes concentriques relient les points correspondant aux mêmes valeurs de Ψ_{2p} dans le plan xy); c— variation de la fonction d'onde le long de l'axe x (fonction radiale Ψ).

2.3. CALCUL DES PROPRIÉTÉS D'UN ATOME HYDROGÉNOÏDE

Connaissant la fonction d'onde totale d'un système, on peut faire le calcul de toute propriété de ce système en se servant de la relation (1.34). Dans ce chapitre on appliquera des calculs de ce genre à certaines caractéristiques importantes de l'atome hydrogénoïde.

2.3.1. Calcul des moyennes

Trouvons la distance moyenne du noyau à l'électron pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. La fonction d'onde de cet état a la forme (v. *Tableau 4*)

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}.$$

En se servant de (1.34) pour déterminer la moyenne, on aboutit à

$$\bar{r}=\int \Psi_{1s}^{*}(r)\, r\Psi_{1s}(r)\, d\tau=\frac{1}{\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0}\, dr \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin\theta\, d\varphi\, d\theta=$$

$$=\frac{4\pi}{\pi}\left(\frac{1}{a_0^3}\right)\int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}}\, dr. \quad (2.50)$$

L'intégrale de la forme

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax}\, dx=\frac{n\,!}{a^{n+1}} \quad (2.51)$$

est fréquente dans les calculs quanto-mécaniques. Compte tenu de (2.51), on obtient

$$\bar{r}=\frac{3}{2}a_0. \quad (2.52)$$

Ainsi, la distance moyenne séparant l'électron et le noyau pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est égale à 1,5 rayon de la première orbite de Bohr. Sous une forme générale, cette distance pour n et l différents d'un atome hydrogénoïde est donnée par

$$\bar{r}=a_0\frac{n^2}{Z}\left(\frac{3}{2}-\frac{l\,(l+1)}{2n^2}\right). \quad (2.53)$$

PROBLÈME 2.5. L'expression (2.53) se vérifie-t-elle pour les fonctions $2s$ et $2p$ de l'atome d'hydrogène ($Z=1$)? Se référer au *Tableau* 4.

PROBLÈME 2.6. Trouver la valeur moyenne de r^2 pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

Il est intéressant de comparer la distance moyenne $\bar{r}$ de l'électron au noyau de l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental avec la position la plus probable de l'électron à l'intérieur de l'atome. Selon (2.47), la densité de la probabilité de trouver l'électron à la distance r du noyau pour l'état fondamental $1s$ est la suivante:

$$P\,(r)=[R_{nl}\,(r)]^2\, r^2=\frac{1}{a_0^3}\, r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}. \quad (2.54)$$

La valeur maximale de cette fonction (celle qui correspond à la position la plus probable de l'électron) peut être trouvée à partir de son extrémum:

$$\frac{dP\,(r)}{dr}=\frac{2r}{a_0^3}e^{-\frac{2r}{a_0}}-\frac{2r^2}{a_0^4}e^{-\frac{2r}{a_0}}=0\,; \quad r_{\text{prob}}=a_0. \quad (2.55)$$

La distance la plus probable de l'électron au noyau coïncide d'une manière exacte avec le rayon de la première orbite de Bohr.

La figure 2 permet de voir les raisons de la non-coïncidence de la distance moyenne et de la distance la plus probable entre l'électron et le noyau. La densité de probabilité définie par la fonction de partition $P(r)$ n'est pas une fonction symétrique par rapport à son maximum. Une probabilité assez élevée existe de trouver l'électron à des distances supérieures à $2a_0$, ce qui fait que la distance moyenne sera toujours supérieure à la plus probable.

PROBLÈME 2.7. Démontrer que la fonction 1*s* de l'atome d'hydrogène (v. *Tableau 4*) n'est pas fonction propre de chacun des opérateurs T et V pris séparément, mais qu'elle est fonction propre de la somme T + V.

PROBLÈME 2.8. Trouver ⟨T⟩ et ⟨V⟩ pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène et démontrer que leur somme est égale à l'énergie totale E. S'assurer que $E = -\langle T \rangle = \frac{1}{2}\langle V \rangle$. Ces égalités se vérifient pour tout système polyélectronique et sont appelées *théorème du viriel* *).

2.4. SPECTRE D'UN ATOME HYDROGÉNOÏDE. RÈGLES DE SÉLECTION

C'est la condition des *fréquences de Bohr* qui régit l'absorption et l'émission de la lumière et, par conséquent, les transitions spectrales d'un atome:

$$h\nu = E_k - E_l, \tag{2.56}$$

E_k et E_l étant les niveaux d'énergie qui correspondent aux états caractérisés par les fonctions d'onde Ψ_k et Ψ_l.

Selon (2.41), pour un atome hydrogénoïde la fréquence d'un quantum de la lumière absorbée lors de la transition de l'état caractérisé par le nombre quantique principal $n - 1$ à l'état caractérisé par le nombre quantique principal n, plus riche en énergie, est donnée par la relation

$$h\nu = \frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2}\left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2}\right]. \tag{2.57}$$

Les valeurs possibles des niveaux énergétiques pour l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) sont données sur la figure 6.

Les spectres atomiques sont caractérisés non seulement par les énergies (fréquences) des quanta absorbés ou émis, mais aussi par

*) Le théorème du *viriel* de la mécanique quantique est parfaitement analogue au théorème semblable de la mécanique classique à cette exception près qu'en mécanique classique la moyenne est prise en termes de temps et non en ceux d'état du système. Le mot « viriel » provient du latin « vires » (forces). C'est Clausius qui introduisit ce théorème en mécanique classique. Dans le cadre de la mécanique quantique il fut démontré pour la première fois en 1925 par Max Born, Werner Heisenberg et Pascual Jordan. Le théorème du viriel ne se vérifie que pour les solutions exactes. Un écart plus ou moins grand par rapport à ce théorème permet de se rendre compte de la précision d'une solution. Voir également le *Chapitre 4*.

les probabilités de ces phénomènes, celles-là étant fonction de l'intensité des bandes d'absorption (d'émission) observées. La probabilité d'une transition électronique (la force d'oscillateur) de l'état $\Psi_i = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ à l'état $\Psi_k = \Psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi)$ dépend linéairement de l'énergie de transition et quadratiquement de la valeur du moment dipolaire de transition D_{ki} (*formule de Mulliken et Rieke*) :

$$f_{ki} = K\Delta E_{ki} D_{ki}^2, \tag{2.58}$$

où K est le coefficient de proportionnalité qui dépend du système d'unités choisi et $\vec{D}_{ki}$ est défini comme

$$\vec{D}_{ki} = \langle \Psi_k \mid \sum_\mu \vec{r}_\mu \mid \Psi_i \rangle, \tag{2.59}$$

$\vec{r}_\mu$ étant le rayon-vecteur du μ-ième électron de l'atome.

Les transitions, pour lesquelles $\vec{D}_{ki} = 0$, sont dites *interdites* dans l'approximation dipolaire et les raies correspondant à ces transitions sont absentes dans le spectre observé. Une grande partie des transitions possibles étant interdites pour un atome donné, une importance particulière revient, en spectroscopie, aux *règles de sélection* des transitions permises.

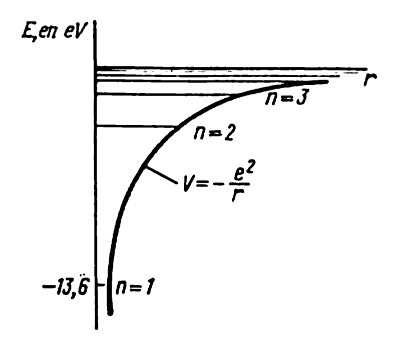


Fig. 6. Energie potentielle de l'atome d'hydrogène et ses niveaux d'énergie.

Il est à noter que des transitions interdites dans l'approximation dipolaire peuvent parfois apparaître dans certains spectres atomiques avec une intensité très faible si elles sont permises dans les approximations d'ordre plus élevé (quadrupolaires, octupolaires, etc.). Leur probabilité est très petite devant celle des transitions permises dans l'approximation dipolaire et les raies correspondantes ne sont discernables que par certaines techniques spectrales extrêmement sensibles.

Les règles de sélection pour les transitions spectrales permises d'un atome hydrogénoïde peuvent être déduites en considérant les intégrales

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n'l'm'} \mid x \mid \Psi_{nlm} \rangle &= D^x_{n'l'm',\, nlm}\,; \\ \langle \Psi_{n'l'm'} \mid y \mid \Psi_{nlm} \rangle &= D^y_{n'l'm',\, nlm}\,; \\ \langle \Psi_{n'l'm'} \mid z \mid \Psi_{nlm} \rangle &= D^z_{n'l'm',\, nlm}, \end{aligned} \tag{2.60}$$

qui déterminent la probabilité d'absorption (d'émission) d'une onde lumineuse polarisée, respectivement, selon les axes des x, y et z.

Nous avons obtenu les fonctions propres de l'atome hydrogénoïde dans les coordonnées sphériques. Il vaut donc mieux que les intégrales (2.60) soient calculées dans les mêmes coordonnées. On procédera tout d'abord au calcul de la dernière des intégrales (2.60). Etant donné que $z = r\cos\theta$, cette intégrale peut s'écrire

$$\int_0^\infty R_{n'l'}(r)\,R_{nl}(r)\,r^2\,dr \int_0^\pi \Theta_{l'm'}(\theta)\,\Theta_{lm}(\theta)\times$$
$$\times\cos\theta\sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi} e^{im'\varphi}e^{-im\varphi}\,d\varphi. \qquad (2.61)$$

L'intégrale de φ n'étant différente de zéro que lorsque $m = m'$, la règle de sélection selon le nombre quantique m a la forme

$$\Delta m = 0. \qquad (2.62)$$

En substituant $m = m'$ dans l'intégrale de θ, il vient

$$\int_0^\pi \Theta_{l'm'}(\theta)\,\Theta_{lm'}(\theta)\cos\theta\sin\theta\,d\theta. \qquad (2.63)$$

Etant donné que les fonctions Θ sont des polynômes de Legendre associés (2.23), récrivons (2.63) sous la forme

$$\int_{-1}^{1} P_{l'}^{|m|}(y)\,yP_l^{|m|}(y)\,dy, \qquad (2.64)$$

où $y = \cos\theta$.

Pour les polynômes de Legendre associés il existe la relation de récurrence

$$(l-|m|+1)\,P_{l+1}^{|m|}(y)-(2l+1)\,yP_l^{|m|}(y)+(l+|m|)\,P_l^{|m|}(y)=0. \qquad (2.65)$$

En utilisant (2.65), on peut donner à (2.64) la forme

$$\int_{-1}^{1} P_l^{|m|}\left(\frac{l'-|m|+1}{2l'+1}\,P_{l'+1}^{|m|}+\frac{l'+|m|}{2l'+1}\,P_{l'-1}^{m}\right)dy. \qquad (2.66)$$

Les polynômes de Legendre associés étant orthogonaux (v. problème 2.3), la dernière intégrale n'est différente de zéro que lorsque $l = l' + 1$ ou $l = l' - 1$, ce qui permet de formuler la règle de sélec-

tion selon le nombre orbital

$$\Delta l = \pm 1. \tag{2.67}$$

Il est beaucoup plus difficile d'évaluer l'intégrale de r dans (2.61); on se limitera donc à indiquer qu'aucune restriction n'est imposée aux transitions spectrales pour les niveaux aux diverses valeurs du nombre quantique principal n.

Les règles de sélection (2.62) et (2.67) ne sont valables que pour l'absorption de la lumière polarisée selon l'axe z. Le calcul des quantités $D^x_{n'l'm',\, nlm}$ et $D^y_{n'l'm',\, nlm}$ conduit aux règles de sélection pour la lumière à polarisation circulaire (c'est-à-dire, polarisée le long des axes x et y):

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1; \\ \Delta m &= \pm 1. \end{aligned} \tag{2.68}$$

Le fait de différencier les règles de sélection suivant les directions de la polarisation de la lumière absorbée n'a un sens que lorsqu'une direction spatiale, par exemple l'axe z, est imposée par les conditions expérimentales. C'est le cas, notamment, de l'étude des spectres atomiques dans un champ magnétique (effet Zeeman) ou électrique (effet Stark), où l'on lie la direction du champ à celle de l'axe z. Mais habituellement toutes les directions spatiales sont équivalentes et la seule règle de sélection appliquée est l'exigence $\Delta l = \pm 1$.

Ainsi, on ne trouve dans les spectres des atomes à 1 électron que les transitions de l'état s à l'état p, de l'état p aux états s et d, de l'état d aux états p et f. Toutes les autres transitions sont interdites et ne sont pas observées dans les spectres des atomes mentionnés.

Une implication importante des règles de sélection est le fait que les atomes hydrogénoïdes sont parfois incapables de retrouver rapidement leur état fondamental à partir de certains états excités. Ainsi, la transition de l'état caractérisé par la fonction d'onde Ψ_{200} à l'état fondamental Ψ_{100} est interdite par la règle de sélection (2.67). La transition $\Psi_{200} \rightarrow \Psi_{100}$ n'est possible que par une intervention extérieure ou par une désactivation sans rayonnements résultant d'une collision d'atomes. De tels états d'excitation à longue vie sont appelés *métastables*.

2.5. MOMENTS ANGULAIRES ATOMIQUES

La notion de moment angulaire (moment cinétique ou impulsion angulaire) revêt une importance particulière, lorsqu'il s'agit de classer les différents états des systèmes atomiques et moléculaires. Le moment angulaire permet d'éclaircir le sens physique des nombres quantiques l et m.

2.5.1. Opérateurs carré et projection du moment angulaire

La mécanique classique définit le moment d'impulsion d'une particule isolée comme

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}, \tag{2.69}$$

où $\vec{r}$ est le rayon-vecteur de la particule ; p_x, p_y et p_z les projections de son impulsion sur les axes de coordonnées. En se référant à la relation (2.69) et aux règles de l'expression des relations classiques en termes d'opérateurs quanto-mécaniques, on obtient les opérateurs des composantes du moment angulaire :

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_x &= -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right); \\ \mathbf{L}_y &= -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right); \\ \mathbf{L}_z &= -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \end{aligned} \tag{2.70}$$

Le carré du moment angulaire est le produit scalaire des vecteurs des moments angulaires. Son opérateur $\mathbf{L}^2$ est exprimable par les opérateurs projections de l'impulsion :

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2. \tag{2.71}$$

En coordonnées sphériques, les expressions (2.70) et (2.71) deviennent

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_x &= -i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{cotg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right); \\ \mathbf{L}_y &= -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{cotg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right); \\ \mathbf{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}; \\ \mathbf{L}^2 &= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]. \end{aligned} \tag{2.72}$$

A l'aide de (2.70) on démontre les relations de commutation

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_x\mathbf{L}_y - \mathbf{L}_y\mathbf{L}_x &= i\hbar\mathbf{L}_z; \\ \mathbf{L}_y\mathbf{L}_z - \mathbf{L}_z\mathbf{L}_y &= i\hbar\mathbf{L}_x; \\ \mathbf{L}_z\mathbf{L}_x - \mathbf{L}_x\mathbf{L}_z &= i\hbar\mathbf{L}_y \end{aligned} \tag{2.73}$$

et

$$\mathbf{L}^2\mathbf{L}_z - \mathbf{L}_z\mathbf{L}^2 = 0;$$
$$\mathbf{L}^2\mathbf{L}_y - \mathbf{L}_y\mathbf{L}^2 = 0; \qquad (2.74)$$
$$\mathbf{L}^2\mathbf{L}_x - \mathbf{L}_x\mathbf{L}^2 = 0.$$

PROBLÈME 2.9. Prouver les relations de commutation (2.73) et (2.74).

En conformité avec une des principales lois de la mécanique quantique (voir la page 16), les relations (2.73) et (2.74) montrent qu'il est impossible de mesurer simultanément deux composantes du moment angulaire; autrement dit, on ne peut déterminer d'une manière exacte la direction spatiale du vecteur du moment angulaire. Mais on peut en revanche mesurer simultanément une composante du moment angulaire et la valeur de son carré et connaître ainsi la valeur d'une des projections en même temps que la quantité scalaire du moment angulaire.

2.5.2. Sens physique des nombres quantiques *l* et *m*

Trouvons les valeurs propres de $\mathbf{L}^2$. Pour le faire, il faut résoudre l'équation

$$\mathbf{L}^2\Psi = L^2\Psi. \qquad (2.75)$$

Les opérateurs $\mathbf{L}^2$ et $\mathbf{L}_z$ sont en commutation avec l'hamiltonien $\mathbf{H}$, c'est-à-dire

$$\mathbf{L}^2\mathbf{H} - \mathbf{H}\mathbf{L}^2 = 0;$$
$$\mathbf{L}_z\mathbf{H} - \mathbf{H}\mathbf{L}_z = 0. \qquad (2.76)$$

PROBLÈME 2.10. Démontrer que les opérateurs $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{H}$ et $\mathbf{L}_z$ obéissent aux relations de commutation (2.76).

Si deux opérateurs sont en commutation, les fonctions propres de l'un sont aussi celles de l'autre (voir le paragraphe 1.2). Il s'ensuit que les fonctions propres de l'hamiltonien (*Tableau 4*), trouvées en résolvant l'équation de Schrödinger, sont aussi celles des opérateurs $\mathbf{L}^2$ et $\mathbf{L}_z$. En utilisant l'expression (2.72) pour l'opérateur $\mathbf{L}^2$, l'équation (2.75) s'écrit explicitement:

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Psi = L^2\Psi, \qquad (2.77)$$

où $\Psi = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$.

Après la séparation de variables il vient

$$\frac{\sin^2\theta}{\Theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{L^2\sin^2\theta}{\hbar^2} = -\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}. \qquad (2.78)$$

Dans cette égalité le membre comportant la fonction Φ est identique à (2.11). Les deux membres de l'équation (2.78) peuvent donc être égalés à m^2. Pour la fonction Θ il vient alors

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\left(\frac{L^2}{\hbar^2}-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0. \tag{2.79}$$

En confrontant (2.79) et (2.12), on se rend aisément compte que les deux expressions coïncident, si

$$C=\frac{L^2}{\hbar^2}. \tag{2.80}$$

Mais l'équation (2.12) ne possède des solutions finies que si la condition (2.20) est remplie et la fonction Θ ne peut donc être solution de (2.79) que lorsque

$$L^2 = \hbar^2 l\,(l+1); \tag{2.81}$$

$$L = \hbar\sqrt{l\,(l+1)}. \tag{2.82}$$

On voit donc que le nombre quantique l, dit usuellement *nombre quantique orbital*, détermine la valeur du moment angulaire. Le nombre quantique orbital ne prenant que des valeurs entières, celles du moment angulaire ne peuvent être que discrètes: cette grandeur est quantifiée. Pour les états à $l = 0$ (fonctions s) le moment angulaire est nul. Cela s'explique par la symétrie sphérique de l'orbitale s, sa forme étant de ce fait indépendante des angles θ et φ.

Trouvons maintenant les valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{L}_z$. Pour le faire, il faut résoudre l'équation

$$\mathbf{L}_z\Psi = L_z\Psi \tag{2.83}$$

soit

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}=L_z\Psi. \tag{2.84}$$

En substituant Ψ de (2.6) et Φ de (2.19) dans (2.84), on obtient

$$L_z = m\hbar. \tag{2.85}$$

Le nombre quantique $m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$ caractérise la valeur de la projection du moment angulaire sur un axe choisi. Dans des conditions expérimentales concrètes cet axe peut être donné, par exemple, par la direction du champ appliqué.

Il est à noter que la valeur propre de l'opérateur de la grandeur absolue du moment (2.81) est toujours supérieure à la valeur maximale ($\hbar l$) de sa projection sur tout axe choisi. En effet, si le moment angulaire total égalait une de ses projections $L = L_z$, les deux autres projections seraient nulles. Cela reviendrait à affirmer que les trois composantes du moment angulaire sont simultanément mesurables d'une manière exacte, ce qui contredit les relations de commutation (2.73) et, donc, le principe d'incertitude de Heisenberg.

2.5.3. Moment orbital magnétique atomique

Les moments magnétiques des atomes sont liés à leurs moments angulaires mécaniques. L'expression pour le moment magnétique électronique peut être obtenue dans le cadre du formalisme quanto-mécanique, mais nous nous servirons dans ce cas d'analogies classiques plus concrètes.

En parcourant une orbite enfermée, l'électron crée un champ magnétique. Pour les distances supérieures aux dimensions de l'orbite ce champ est calculable en tant que champ de dipôle magnétique:

$$|\vec{\mu}| = I\Omega, \tag{2.86}$$

où I est l'intensité du courant et Ω est l'aire de l'orbite.

Pour une orbite circulaire de rayon r, le moment magnétique s'exprime (en unités électromagnétiques) par

$$\mu = \frac{\pi r^2 I}{c}. \tag{2.87}$$

L'électron passe par un point de l'orbite $\frac{v}{2\pi r}$ fois par seconde (v est la vitesse de l'électron). La charge de l'électron étant égale à $-e$, l'intensité de ce courant circulaire est donnée par

$$I = -\frac{ev}{2\pi r}. \tag{2.88}$$

Les relations (2.87) et (2.88) conduisent à l'expression ci-dessous (étant donné que le scalaire du moment angulaire $L = mvr$):

$$\mu = -\frac{emvr}{2mc} = -\frac{e}{2mc}L = -\gamma L, \tag{2.89}$$

où $\gamma = \frac{e}{2mc}$ est le rapport gyromagnétique.

Etant donné que, selon (2.82)

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)},$$

il s'ensuit que

$$\mu = -\sqrt{l(l+1)}\frac{e\hbar}{2mc}. \tag{2.90}$$

La grandeur $\frac{e\hbar}{2mc} = \beta_M = 9{,}2731 \cdot 10^{-21}$ erg/G est l'unité atomique de moment magnétique dite magnéton de Bohr. Le sens physique de la grandeur

$$\gamma = \frac{e}{2mc} \tag{2.91}$$

dans l'équation (2.89) est celui du rapport moment magnétique — moment mécanique.

La projection du vecteur du moment orbital $\vec{\mu}$ sur une direction choisie (l'axe des z, par exemple) est liée à la projection du moment magnétique angulaire par le rapport gyromagnétique :

$$\mu_z = -\gamma L_z = -\gamma m\hbar = -m\beta_M. \tag{2.92}$$

L'existence d'un moment magnétique atomique lié au mouvement orbital de l'électron a pour résultat l'interaction de l'atome avec le champ magnétique. Selon l'électrodynamique classique, l'énergie de cette interaction égale

$$E = -\vec{\mu}\vec{B} = -|\vec{\mu}|\cdot|\vec{B}|\cos\theta, \tag{2.93}$$

où $\vec{B}$ est le vecteur de l'induction du champ magnétique et θ est l'angle que font $\vec{\mu}$ et $\vec{B}$. En posant que la direction du champ $\vec{B}$ coïncide avec l'axe des z, on a

$$|\vec{\mu}|\cos\theta = \mu_z = -m\beta_M, \tag{2.94}$$

d'où

$$E = m\beta_M|\vec{B}|. \tag{2.95}$$

Les niveaux d'énergie définis par (2.94) diffèrent l'un de l'autre de $\beta_M|\vec{B}|$, grandeur indépendante de l et de m.

Ainsi, en champ magnétique, l'énergie de l'atome d'hydrogène dépend aussi bien du nombre quantique principal n que du nombre quantique magnétique m (d'où, d'ailleurs, le nom de ce dernier).

2.5.4. Spin de l'électron

Certains résultats expérimentaux (expériences de Stern et Gerlach, structure fine des spectres des métaux alcalins, etc.) ont conduit à penser que le mouvement d'un électron ne pouvait être décrit uniquement à l'aide des coordonnées classiques et de son impulsion. Il s'est avéré nécessaire de recourir à la notion de moment angulaire intrinsèque et de moment magnétique intrinsèque de l'électron. En 1925 Gouldsmit et Uhlenbeck supposèrent que l'électron possédait un moment angulaire intrinsèque $\vec{S}$ indépendant de son mouvement orbital. Le moment angulaire total de l'électron s'exprime donc par

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{S}. \tag{2.96}$$

On a tenté autrefois d'assimiler ce moment intrinsèque de l'électron à un moment d'impulsion qui résulterait de la rotation de l'électron sur lui-même, d'où le nom de « spin » (« rotation »), dont on

désigne le moment angulaire intrinsèque de l'électron. Une telle analogie ne peut pourtant être acceptée, vu que l'électron n'est pas identique à une particule classique; le nom de « spin » a, néanmoins, demeuré.

Le spin n'ayant aucune analogie classique, les relations classiques qui le déduiraient des coordonnées ou de l'impulsion font également défaut. L'opérateur du moment de spin ne peut donc être obtenu explicitement, au moyen des règles d'écriture des opérateurs quanto-mécaniques.

Mais il est quand même possible de trouver la relation liant les opérateurs du carré du moment angulaire intrinsèque S à ses projections S_x, S_y, S_z, par analogie avec les opérateurs du moment angulaire L^2, L_x, L_y, L_z:

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2. \tag{2.97}$$

Ces opérateurs répondent aux relations de commutation (2.98), analogues à (2.73):

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= i\hbar S_z; \\ [S_y, S_z] &= i\hbar S_x; \\ [S_z, S_x] &= i\hbar S_y. \end{aligned} \tag{2.98}$$

L'opérateur S^2 est en commutation avec les opérateurs des projections du spin

$$[S^2, S_x] = [S^2, S_y] = [S^2, S_z] = 0. \tag{2.99}$$

Selon les données expérimentales, il n'existe que deux orientations possibles pour le spin d'un électron placé dans un champ magnétique; pour chaque électron il n'y a donc que deux fonctions propres des opérateurs S^2 et S_z. Ces fonctions, désignées par α et β, répondent aux relations

$$\begin{aligned} S_z\alpha = s\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha, \quad S^2\alpha = \hbar^2 s(s+1)\,\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha; \\ S_z\beta = -s\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta, \quad S^2\beta = \hbar^2 s(s+1)\,\beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta. \end{aligned} \tag{2.100}$$

Les fonctions de spin sont supposées orthonormées:

$$\int \alpha^2\, ds = \int \beta^2\, ds = 1; \quad \int \alpha\beta\, ds = 0. \tag{2.101}$$

Il découle des équations (2.100) que $|S| = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$, alors que les projections du vecteur du moment angulaire de spin sur la direction de l'axe des z sont égales à $\pm\frac{1}{2}\hbar$.

Par analogie avec le moment magnétique orbital on introduit le moment magnétique de spin électronique

$$\mu_s = \gamma_s S. \qquad (2.102)$$

Pour tenir compte des résultats expérimentaux, le rapport gyromagnétique de spin γ_s est pris égal à 2 $\left(\text{en unités } \frac{e}{2mc} = \gamma\right)$ et non à 1, comme c'est le cas pour le moment magnétique orbital (cf. 2.89). Alors

$$\mu_s = 2S \frac{e}{2mc} = 2\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\,\beta_M. \qquad (2.103)$$

Dirac a démontré que le facteur 2 se déduisait du traitement relativiste de l'électron. De récentes recherches théoriques et expérimentales ont permis de constater que le facteur dans (2.103) est un peu supérieur à 2 (il est égal à 2,0023).

En procédant d'une manière analogue à (2.92), on exprime la projection du moment magnétique de spin par

$$\mu_{s_z} = 2m_s\beta_M = \pm\,\beta_M, \qquad (2.104)$$

m_s étant le nombre quantique magnétique de spin qui ne vaut, comme il découle de (2.104), que $\pm 1/2$. L'expression (2.104) met en évidence la façon, dont le facteur 2 est lié aux résultats expérimentaux. Dans l'expérience de Stern et Gerlach la décomposition des faisceaux sur un écran installé à la sortie du champ magnétique était telle qu'elle devrait être pour un moment magnétique intrinsèque de l'électron, dont la projection sur l'axe des z serait égale à $\pm\beta_M$.

4—0277

CHAPITRE 3

ATOMES À ÉLECTRONS MULTIPLES

Il a été indiqué dans le chapitre 2 que l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes sont les seuls systèmes atomiques, pour lesquels il est possible d'obtenir des fonctions d'onde exactes par résolution directe de l'équation de Schrödinger. Déjà pour l'hélium, élément qui suit l'hydrogène dans la classification périodique, on se heurte dans cette voie à des obstacles insurmontables. La raison de ces difficultés devient claire, si l'on considère l'opérateur énergie totale de l'atome d'hélium où l'on trouve, dans le champ nucléaire chargé +2, deux électrons (fig. 7):

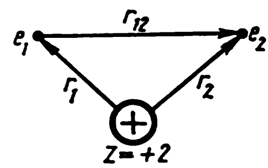


Fig. 7. Coordonnées électroniques dans l'atome d'hélium.

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \qquad (3.1)$$

La différence essentielle entre l'hamiltonien (3.1) et celui de l'atome d'hydrogène (2.1) consiste en ce que l'opérateur énergie potentielle comporte non seulement les termes définissant l'attraction des électrons par le noyau, mais aussi un terme qui exprime la répulsion entre électrons. Sa valeur étant fonction des coordonnées des deux électrons ($r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$), la séparation de variables s'avère impossible, quel que soit le système de coordonnées choisi. C'est la raison pour laquelle la résolution de l'équation de Schrödinger comportant l'hamiltonien (3.1) ne peut être effectuée d'une manière analytique exacte.

Pour les atomes plus complexes à plusieurs électrons il est nécessaire de tenir compte de l'énergie de répulsion de tous les électrons présents. L'hamiltonien d'un atome polyélectronique à n électrons et à la charge nucléaire Z répond à l'expression

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^{n}\sum^{n} \frac{e^2}{r_{ij}}. \qquad (3.2)$$

Ici le premier terme est l'opérateur énergie cinétique des électrons; le second est l'opérateur énergie potentielle d'interaction de n électrons avec le noyau; la dernière somme est l'opérateur énergie de répulsion interélectronique.

On voit donc que pour les atomes à deux ou plusieurs électrons les fonctions d'onde ne peuvent être obtenues qu'à l'aide de telles ou telles méthodes approchées.

3.1. MÉTHODE DE CHAMP SELF-CONSISTENT DE HARTREE

La méthode de champ self-consistent proposée en 1927 par D. Hartree *) est un des meilleurs procédés de résolution des problèmes de la chimie quantique. Son principe consiste en ce que l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres est remplacée par l'interaction avec un champ moyen créé par le noyau et la totalité des autres électrons. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ que l'on trouve dans (3.2) et qui dépend des coordonnées de deux électrons, par une expression définissant l'interaction électronique en tant qu'une fonction des coordonnées de chaque électron isolé.

Considérons de plus près le procédé de Hartree. Dans cette méthode la fonction d'onde totale d'un atome s'écrit comme produit des fonctions d'onde de chaque électron

$$\Psi = \Psi_1(1)\,\Psi_2(2)\,\ldots\,\Psi_n(n) \text{ **)}. \tag{3.3}$$

La forme de cette relation suggère l'interindépendance des fonctions $\Psi_i(i)$, ce qui équivaut à l'indépendance du mouvement de chacun des électrons de l'effet des autres électrons de l'atome. Selon le principe variationnel (1.48), l'énergie E d'un système, calculée avec une fonction approchée (3.3), sera toujours supérieure à l'énergie réelle E_1 de ce système:

$$E = \int \Psi_1(1)\,\Psi_2(2)\,\ldots\,\Psi_n(n)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^{n}\sum^{n}\frac{e^2}{r_{ij}}\right\}\Psi_1(1)\,\Psi_2(2)\,\ldots\,\Psi_n(n)\,d\tau_1\ldots d\tau_n. \tag{3.4}$$

*) Hartree D.R. (1897-1958): physicien-théoricien anglais connu, un des créateurs du formalisme quanto-mécanique pour les atomes à électrons multiples. Il a œuvré dans le domaine des méthodes de la physique mathématique et des calculs automatiques.

**) Ici comme par la suite les fonctions d'onde sont supposées réelles.

Si dans (3.4) la sommation selon i est mise devant le signe somme, il vient

$$E=\sum_{i=1}^{n}\int \Psi_1(1)\ldots\Psi_n(n)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{r_i}+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}\sum_{j(\neq i)}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}}\right\}\Psi_1(1)\ldots\Psi_n(n)\,d\tau_1\ldots d\tau_n. \qquad (3.5)$$

Dans l'expression (3.5) les deux premiers termes entre accolades ne dépendent que des coordonnées de l'i-ième électron, alors que le troisième terme est simultanément fonction des coordonnées de l'i-ième et du j-ième électron. Cela nous permet de récrire (3.5) comme suit:

$$E=\sum_{i=1}^{n}\left\{\left(\int\Psi_i(i)\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{r_i}\right]\Psi_i(i)\,d\tau_i\right)\times\right.$$
$$\times\left(\int\Psi_1^2(1)\,d\tau_1\right)\ldots\left(\int\Psi_n^2(n)\,d\tau_n\right)+$$
$$+\frac{e^2}{2}\sum_{j(\neq i)}^{n}\left(\int\int\frac{\Psi_i^2(i)\Psi_j^2(j)}{r_{ij}}\,d\tau_i\,d\tau_j\right)\times$$
$$\left.\times\left(\int\Psi_1^2(1)\,d\tau_1\right)\ldots\left(\int\Psi_n^2(n)\,d\tau_n\right)\right\}.$$

Suite à l'orthonormalité des fonctions $\Psi_i(i)$, toutes les intégrales entre parenthèses sont égales à 1 et, donc,

$$E=\sum_{i=1}^{n}\left\{\int\Psi_i(i)\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{r_i}\right]\Psi_i(i)\,d\tau_i+\right.$$
$$\left.+\frac{e^2}{2}\sum_{j(\neq i)}^{n}\int\int\frac{\Psi_i^2(i)\Psi_j^2(j)}{r_{ij}}\,d\tau_i\,d\tau_j\right\} \qquad (3.6)$$

soit

$$E=\sum_{i=1}^{n}H_i+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n}\sum^{n}J_{ij}, \qquad (3.7)$$

où l'on a introduit les notations

$$H_i=\int\Psi_i\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{r_i}\right]\Psi_i(i)\,d\tau_i; \qquad (3.8)$$

$$J_{ij}=e^2\int\int\Psi_i^2(i)\,r_{ij}^{-1}\Psi_j^2(j)\,d\tau_i\,d\tau_j. \qquad (3.9)$$

H_i, « intégrale de cœur », est la somme de l'énergie cinétique d'un électron peuplant l'orbitale Ψ_i et de l'énergie potentielle de son attraction par le noyau.

J_{ij}, « intégrale coulombienne », est l'énergie moyenne de répulsion électrostatique des électrons occupant les orbitales Ψ_i et Ψ_j. Les fonctions inconnues Ψ_i sont déduites du minimum de l'énergie totale (3.6) avec une condition supplémentaire d'orthonormalité des fonctions

$$\int \Psi_i \Psi_j \, d\tau = \delta_{ij}. \tag{3.10}$$

Pour le faire, on établit une nouvelle fonction (une fonctionnelle) :

$$\Phi = E - \sum_i^n \sum_j^n{}' \varepsilon_{ij} \int \Psi_i \Psi_j \, d\tau = E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int \Psi_i^2 \, d\tau, \tag{3.11}$$

où les coefficients ε_{ij} sont dits facteurs de Lagrange.

La nullité de la première variation $\delta\Phi$ est la condition d'extrémum nécessaire, à partir de laquelle on déduit les fonctions Ψ_i :

$$\delta\Phi = \delta E - \delta \left(\sum_i^n \varepsilon_i \int \Psi_i^2 \, d\tau \right) = 0. \tag{3.12}$$

En faisant varier (3.6) selon les fonctions Ψ_i, on tire de (3.12) l'expression

$$\sum_{i=1}^n \int \delta\Psi_i(i) \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \right.$$
$$\left. + e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\Psi_j^2}{r_{ij}} \, d\tau_j - \varepsilon_i \Psi_i(i) \right\} \Psi_i(i) \, d\tau_i = 0, \tag{3.13}$$

dans laquelle le premier membre n'est nul, quelles que soient les variations de toutes les $\delta\Psi_i$ ($i = 1, 2, \ldots$), que lorsque les coefficients associés à toutes les $\delta\Psi_i$ sont simultanément nuls, c'est-à-dire lorsque se vérifient les équations

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} \, d\tau_j \right\} \Psi_i(i) =$$
$$= \varepsilon_i \Psi_i(i), \quad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{3.14}$$

Les équations (3.14) ont été obtenues pour la première fois par Hartree et portent son nom. Elles sont également appelées « équations monoélectroniques ». Il découle de la forme des équations du type (3.14) que ε_i ($i = 1, 2, \ldots$) définit l'énergie d'un électron logé sur l'i-ième orbitale d'un atome avec l'hamiltonien de Hartree que l'on trouve entre accolades dans l'équation (3.14). L'hamiltonien de Hartree pour l'i-ième électron diffère de l'hamiltonien exact de l'i-ième

électron d'un atome [les i-ièmes termes dans (3.2)] par le fait que l'interaction électrostatique des électrons [le dernier terme dans (3.2)] y est remplacée par le potentiel effectif

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = e^2 \sum_{j(\neq i)}^{n} \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j, \qquad (3.15)$$

qui est l'interaction électrostatique moyenne de l'i-ième électron avec l'ensemble des autres électrons. Considérons la chose de plus près. On trouve la valeur moyenne de $\frac{e^2}{r_{ij}}$ suivant la fonction d'onde de l'i-ième électron ; d'après (1.34) cette moyenne est donnée par

$$\left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right)_{\text{moyen selon } j} = e^2 \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j.$$

Par sommation de ces moyennes étendue à tous les j on obtient $V_{eff}(\vec{r}_i)$ (3.15). Retournons aux équations (3.14). Multiplions à gauche chacune des équations (3.14) par Ψ_i (i) et intégrons la relation obtenue selon les coordonnées de l'i-ième électron dans tout l'espace. Compte tenu des notations (3.8) et (3.9), on exprime ainsi les énergies orbitales par les intégrales de cœur et de Coulomb:

$$\varepsilon_i = H_i + \sum_{j\neq i}^{n} J_{ij}. \qquad (3.16)$$

En tenant compte de (3.15), l'expression de l'énergie totale (3.7) peut se récrire sous la forme

$$E = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{\substack{j=1 \\ (i\neq j)}}^{n} J_{ij}. \qquad (3.17)$$

Chacune des équations du système (3.14) renferme les coordonnées d'un seul électron, mais, pour l'établir, il faut connaître d'avance le potentiel $V_{eff}(\vec{r}_i)$ qui dépend des fonctions recherchées Ψ_j (j) $(j \neq i)$. Cette difficulté ne peut être levée que par recours à la méthode d'approximations successives. En guise de fonctions d'onde initiales Ψ_j on utilise des orbitales d'essais quelconques $\Psi_j^{(0)}$, par exemple, celles de l'atome hydrogénoïde. Avec le lot initial de fonctions $\Psi_j^{(0)}$ on calcule les intégrales (3.8) et (3.9), pour résoudre ensuite les équations (3.14) pour chaque i. Les fonctions $\Psi_j^{(1)}$ trouvées dans cette première approximation sont utilisées pour déterminer les énergies d'intéraction électronique correspondantes. En règle générale, les nouvelles valeurs des énergies s'écartent sensiblement de leurs valeurs de départ, par suite de la faible précision des fonctions initiales $\Psi_j^{(0)}$.

On passe à l'approximation suivante qui fournit les fonctions $\Psi_j^{(2)}$ et ainsi de suite. La précision des Ψ_j obtenues est considérée comme suffisamment bonne, s'il y a coïncidence avec la précision préfixée des quantités (3.15) calculées pour $\Psi_j^{(n)}$ et $\Psi_j^{(n+1)}$: les potentiels (3.15) doivent donc s'adapter aux fonctions Ψ_j. C'est pour cela que la méthode est dite de champ self-consistent (autocohérent) *). Le principe de cette méthode est très largement utilisé par la chimie quantique. Un exemple de l'application du procédé sera donné dans le chapitre 9.

Dans le cas général le potentiel (3.15) n'est pas sphériquement symétrique : il est fonction des angles θ et φ. La prise en compte de la non-sphéricité du potentiel étant assez laborieuse et les corrections ainsi obtenues n'apportant pas d'amélioration sensible du résultat final, on se sert usuellement d'un champ de potentiel moyen, égal dans toutes les directions (θ et φ) ; autrement dit, le potentiel (3.15) est remplacé par un potentiel sphériquement symétrique (c'est ce qu'on appelle approximation de champ central) :

$$\overline{V_{\text{eff}}(\vec{r}_i)} = \sum_{j(\neq i)}^{n} \frac{e^2}{4\pi} \int\int\int \frac{|\Psi_j^2(j)|^2}{r_{ij}} r_i^2 \sin\theta_i \, d\theta_i \, d\varphi_i \, dv_j, \tag{3.18}$$

où, à la différence de (3.15), l'intégration est faite, de plus, sur les variables angulaires θ_i et φ_i de l'i-ième électron (mais non sur les r_i).

Dans l'approximation (3.18) la fonction d'onde d'atome polyélectronique garde la forme d'une fonction hydrogénoïde

$$\Psi_i = R_i(r) Y_i(\theta, \varphi), \tag{3.19}$$

ce qui permet de classer les orbitales atomiques de Hartree selon les types de fonctions s, p, d, ... comme pour un atome monoélectronique.

La résolution de l'équation de Hartree (3.14) n'exige donc que la recherche de la fonction radiale $R_i(r)$. Les fonctions $R_i(r)$ doivent être solutions de l'équation

$$\frac{d^2R_i}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_i}{dr} + \left[\frac{2E}{a_0e^2} + \frac{2Z}{a_0r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\Psi_j^2|}{r_{ij}} r_i^2 \sin\theta_i \, d\theta_i \, d\varphi_i \, dv_j\right] R_i = 0, \tag{3.20}$$

analogue à (2.29). Les équations (3.20) sont déduites de (2.29) par adjonction du potentiel (3.18). Ces équations intégrodifférentielles

*) Dans la littérature en français on utilise fréquemment le sigle anglais SCF = Self-Consistent Field. (*N.d.T*)

sont beaucoup plus compliquées que l'équation pour l'atome hydrogénoïde ; leur résolution n'est possible que par intégration numérique et la fonction d'onde est présentée non sous une forme analytique, mais en tables de valeurs numériques de la fonction radiale (ou d'autres fonctions basées sur la fonction radiale) des coordonnées des électrons. La figure 8 présente la solution de l'équation (3.20) pour les électrons 1*s* et 2*s* de l'atome Be, obtenue selon la méthode de Hartree *). La confrontation des figures 2 et 8 permet de se rendre compte que la répartition radiale obtenue par la méthode de Hartree est qualitativement analogue à celle de l'atome hydrogénoïde.

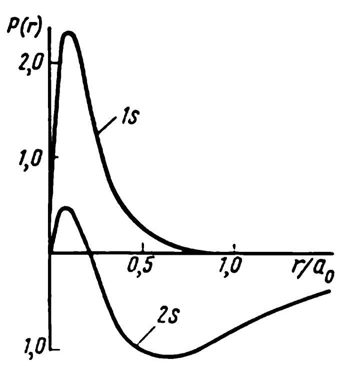


Fig. 8. Fonction *P* (*r*) déduite selon Hartree pour les électrons 1*s* et 2*s* de l'atome de béryllium.

Si l'on fait la somme des densités électroniques des niveaux doublement occupés à un nombre quantique orbital *l* déterminé pour tous les *m* possibles, il vient pour la fonction $\Psi^2(r, \theta, \varphi)$:

$$\Psi^2(r, \theta, \varphi) = 2\sum_{m=-l}^{l} |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 =$$

$$= 2|R_{nl}(r)|^2 \sum_{m=-l}^{l} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2. \qquad (3.21)$$

En profitant de la propriété des harmoniques sphériques

$$\sum_{m=-l}^{l} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}, \qquad (3.22)$$

on obtient

$$\Psi^2 = \left[\frac{2l+1}{2\pi}\right] |R_{nl}(r)|^2. \qquad (3.23)$$

On voit donc que la répartition de la densité électronique dans un atome, où toutes les orbitales à *l* donné sont complétées, est sphériquement symétrique (indépendante des coordonnées θ et φ).

PROBLÈME 3.1. Vérifier la relation (3.22) pour les fonctions *s*, *p* et *d* de l'atome d'hydrogène.

*) *P* (*r*) est calculée d'après (2.54).

3.2. PRINCIPE DE PAULI ET DÉTERMINANT DE SLATER

Une fonction d'onde d'atome polyélectronique représentée, d'après (3.3), comme le produit de fonctions monoélectroniques contredit le principe de Pauli. En effet, dans le cas d'un système diélectronique, la fonction (3.3) prend la forme

$$\Psi' = \Psi_1(1)\,\Psi_2(2). \qquad (3.24)$$

L'opération permutation de deux électrons conduit à une nouvelle fonction :

$$\Psi'' = \Psi_1(2)\,\Psi_2(1), \qquad (3.25)$$

Ψ' n'étant pas égale à Ψ''. Par combinaison linéaire de Ψ' et Ψ'' on obtient la fonction d'onde antisymétrique

$$\Psi = \Psi' - \Psi'' = \Psi_1(1)\,\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\,\Psi_2(1). \qquad (3.26)$$

Il est facile de se rendre compte que la permutation des électrons dans (3.26) conduit au changement du signe associé à Ψ, ce qui constitue la condition d'antisymétrie. Il est plus pratique d'écrire l'expression pour Ψ (3.26) sous forme d'un déterminant de second ordre

$$\Psi = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{vmatrix}. \qquad (3.27)$$

Ici comme ailleurs on désigne par $\Psi_i(i)$ une fonction dépendant aussi bien des variables spatiales $\vec{r}_i$ que des variables de spin s_{z_i} de l'i-ième électron (voir le paragraphe 2.6) :

$$\Psi_i(i) = \Psi_i(\vec{r}_i,\ s_{z_i}). \qquad (3.28)$$

La fonction (3.28) est appelée spin-orbitale. L'hamiltonien du système (3.1) ne dépendant pas de façon explicite des variables de spin, la spin-orbitale Ψ_i est représentable avec une bonne précision en tant que produit de fonctions dépendant soit des variables spatiales, soit de celles de spin :

$$\Psi_i(i) = \Psi_i(\vec{r}_i)\,\alpha \equiv \Psi_i\,; \qquad (3.29)$$

$$\Psi_i(i) = \Psi_i(\vec{r}_i)\,\beta \equiv \overline{\Psi}_i. \qquad (3.30)$$

PROBLÈME 3.2. Lesquelles des fonctions suivantes sont-elles complètement symétriques ou antisymétriques :

a) $f(1)\,g(2)\,\alpha(1)\,\alpha(2)$;
b) $f(1)\,f(2)\,[\alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2)]$;
c) $[f(1)\,g(2) - g(1)\,f(2)]\,[\alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2)]$; (3.31)
d) $r_{12}\exp[-a\,(r_1 + r_2)]$?

Construire des combinaisons symétriques et antisymétriques à partir des fonctions dépourvues de symétrie.

Par généralisation de l'expression (3.27) Slater *) a pu démontrer qu'une fonction d'onde complètement antisymétrique d'un système comportant n électrons ne peut être construite sur les spin-orbitales orthonormées et indépendantes des électrons isolés que par le biais d'un déterminant de n-ième ordre dit *déterminant de Slater*:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \equiv$$

$$\equiv | \Psi_1(1) \dots \Psi_n(n) |, \qquad (3.32)$$

où $(n!)^{-1/2}$ est le facteur de normalisation.

PROBLÈME 3.3. Démontrer que le facteur de normalisation dans (3.32) est égal à $\frac{1}{\sqrt{n!}}$, lorsque toutes les Ψ_i sont orthonormées.

La permutation de deux électrons est traduite par celle de deux colonnes du déterminant (3.32) qui change ainsi de signe, mais garde sa valeur. La spin-orbitale dépend de quatre nombres quantiques: n, l, m, m_s (la partie spatiale étant fonction de n, l, m et la partie spin de m_s). S'il y a dans un système deux électrons quelconques, dont tous les quatre nombres quantiques sont identiques, ces électrons seront définis par les mêmes fonctions spatiales et de spin. Deux lignes du déterminant (3.32) seront alors identiques. Les déterminants de ce type sont égaux à zéro. Il est à noter que deux électrons peuvent avoir les mêmes parties spatiales, si leurs fonctions de spin sont différentes, c'est-à-dire, si les spins de ces électrons sont opposés. Deux électrons d'un système qui ne diffèrent l'un de l'autre que par leur spin sont *appariés*; de tels électrons sont décrits par les fonctions (3.29) et (3.30). Un système qui ne comporte que des électrons appariés est dit *à couches complètes* (*fermées*). Un tel système contenant un nombre pair d'électrons est décrit par un seul déterminant de Slater:

$$\Psi = [(2n)!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\alpha & \Psi_1(r_2)\alpha & \dots & \Psi_1(r_{2n})\alpha \\ \Psi_1(r_1)\beta & \Psi_1(r_2)\beta & \dots & \Psi_1(r_{2n})\beta \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1)\beta & \Psi_n(r_2)\beta & \dots & \Psi_n(r_{2n})\beta \end{vmatrix}. \qquad (3.33)$$

Les électrons non appariés forment des *couches incomplètes* (*ouvertes*). Les *systèmes* au nombre impair d'électrons sont dits *à couches incomplètes* (*ouvertes*).

*) Slater J.C. (né en 1903): physicien américain connu, un des plus grands spécialistes dans le domaine de la théorie quantique des couches électroniques de l'atome et de la molécule, ainsi que dans celui de la théorie des solides.

3.2.1. Système diélectronique

L'exemple d'un système diélectronique est fourni par l'atome d'hélium. Comment ces deux électrons peuvent-ils se répartir entre deux orbitales atomiques (1*s* et 2*s*) de l'atome d'hélium ? La figure 9 présente les différentes options de répartition des électrons entre les orbitales de cet atome. L'électron caractérisé par la fonction de spin α est désigné par la flèche dirigée vers le haut et celui décrit par la fonction de spin β, par la flèche dirigée vers le bas. Ecrivons le déterminant de Slater pour chacun des états (*a* à *f*) de la figure 9:

Fig. 9. Représentation graphique des distributions électroniques dans les différents états de l'atome d'hélium :
a — état fondamental; *b* à *f* — états excités.

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\alpha(1) & \Psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \Psi_1(r_1)\beta(1) & \Psi_1(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\alpha(1) & \Psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \Psi_2(r_1)\alpha(1) & \Psi_2(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\beta(1) & \Psi_1(r_2)\beta(2) \\ \Psi_2(r_1)\beta(1) & \Psi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi_d = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\beta(1) & \Psi_1(r_2)\beta(2) \\ \Psi_2(r_1)\alpha(1) & \Psi_2(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\alpha(1) & \Psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \Psi_2(r_1)\beta(1) & \Psi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_2(r_1)\alpha(1) & \Psi_2(r_2)\alpha(2) \\ \Psi_2(r_1)\beta(1) & \Psi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_2(r_1)\Psi_2(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix},$$

où $\Psi_1(r_1) = 1s$, $\Psi_2(r_1) = 2s$.

On voit que dans les fonctions Ψ_a et Ψ_f la partie spatiale est symétrique et la partie spin antisymétrique, alors que pour les fonctions Ψ_b et Ψ_c la partie spatiale est antisymétrique et la partie spin symétrique. Les fonctions Ψ_d et Ψ_e correspondent à deux états identiques, la fonction d'onde totale étant ainsi leur combinaison linéaire qui peut être décrite, par exemple, par

$$\Psi = \Psi_d + \Psi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) \end{vmatrix} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)].$$

Cette fonction possède également la partie spatiale antisymétrique et la partie spin symétrique.

PROBLÈME 3.4. Ecrire les déterminants de Slater possibles pour tous les états de spin probables de l'atome de lithium.

On a donc vu que pour les états excités (b à e) d'un système à deux électrons on peut écrire quatre fonctions de spin, dont trois sont symétriques et répondent à l'*état triplet* (le spin total du système étant égal à 1), alors que la quatrième fonction est antisymétrique et définit l'*état singulet* (le spin total du système étant nul):

$$\text{fonctions symétriques} \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{cases}$$

$$\text{fonction antisymétrique } \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

3.3. MÉTHODE DE HARTREE-FOCK

Fock *) a perfectionné la méthode de Hartree, ayant représenté la fonction d'onde totale de l'atome à l'aide du déterminant de Slater (3.32) qu'il a substitué à l'expression (3.3). Les orbitales spatiales sont déduites de la condition de minimum de l'énergie totale du système à l'aide du principe variationnel.

Considérons tout d'abord l'expression pour l'énergie totale d'un atome:

$$E = \int \Psi^* \mathrm{H} \Psi d\tau, \tag{3.34}$$

*) Fock V. A. (1898-1977), éminent physicien-théoricien soviétique, membre de l'Académie des Sciences. Il a développé et étendu la méthode de Hartree au calcul des états stationnaires atomiques et moléculaires et à la description des faits relatifs à la diffusion des électrons par les atomes, à l'effet photoélectrique et autres propriétés déterminées par les couches électroniques des atomes et molécules. La méthode de Hartree-Fock est à la base de toutes les méthodes pratiques de calcul des couches électroniques dans les atomes et les molécules; c'est la principale méthode de la chimie quantique à l'heure actuelle.

dans laquelle l'opérateur H a la forme (3.2) et la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater (3.33) (pour simplifier, la couche électronique de l'atome est supposée complète et contenant $2n$ électrons). En reportant dans (3.34) les expressions correspondantes de (3.2) et (3.33) et en intégrant sur les variables spatiales et de spin, il vient pour l'énergie totale d'un atome:

$$E=2\sum_{i=1}^{n} H_i+\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij}), \tag{3.35}$$

où K_{ij} est une *intégrale d'échange*

$$K_{ij}=\int\int \Psi_i^*(1)\,\Psi_j^*(1)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\Psi_i(2)\,\Psi_j(2)\,dv_1\,dv_2\equiv(ij/ij). \tag{3.36}$$

L'expression (3.35) se distingue de la formule de l'énergie totale de l'atome dans la méthode de Hartree (3.7) par l'apparition d'intégrales d'échange sous le signe de sommation (la somme $\sum_i\sum_j K_{ij}$ est dite *énergie d'échange*). Cela est fait pour tenir compte de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde (3.33) et constitue une modification importante par rapport à la méthode de Hartree. Quel est le sens physique de l'énergie d'échange?

Si l'on prend en considération le principe de Pauli, deux électrons à spins parallèles ne peuvent se trouver en un même point de l'espace. Par conséquent, la distance moyenne séparant les électrons sera dans ce cas plus grande et l'énergie électrostatique de répulsion moins grande d'une quantité correspondant à l'énergie d'échange.

Dans les atomes, les intégrales K_{ij} et J_{ij} sont toujours positives. Il découle de (3.9) et (3.36) que

$$K_{ii}=J_{ii}. \tag{3.37}$$

PROBLÈME 3.5. Si l'on introduit la notation

$$(ij\mid kl)=\int\int \Psi_i^*(1)\,\Psi_j^*(1)\,r_{12}^{-1}\Psi_k(2)\,\Psi_l(2)\,dv_1\,dv_2, \tag{3.38}$$

alors

$$J_{ij}=(ii|jj),\qquad K_{ij}=(ij|ij). \tag{3.39}$$

Démontrer que pour les intégrales coulombiennes J_{ij} et d'échange K_{ij} les relations suivantes sont valables:

$$K_{ij}\leqslant J_{ij}; \tag{3.40}$$

$$J_{ij}\leqslant\frac{1}{2}(J_{ii}+J_{jj}); \tag{3.41}$$

$$J_{ii}J_{jj}\geqslant J_{ij}^2. \tag{3.42}$$

Trouvons les orbitales Ψ_i par recours au principe variationnel. La déduction des équations de Hartree-Fock se fait de façon analogue à la déduction des équations de Hartree. Les orbitales Ψ_i étant orthonormées selon la condition (3.33), la minimisation de l'énergie totale

E (3.34) se fera donc en prenant en considération la condition d'orthonormalisation. Pour y arriver, on établit une nouvelle fonction (fonctionnelle)

$$\Phi = E - \sum_{i>j}^{n} \sum^{n} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i \Psi_j \, d\tau = E - \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \int \Psi_i^2 \, d\tau, \qquad (3.43)$$

où ε_{ij} sont les facteurs de Lagrange.

L'énergie totale E est minimale par rapport aux orbitales Ψ_i, lorsque la première variation δE s'annule ou

$$2 \sum_{i=1}^{n} \delta H_i + \sum_{i>j} \sum (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - $$
$$ -2 \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \int \delta \Psi_i \Psi_i \, d\tau = 0. \qquad (3.44)$$

En portant dans (3.44) l'expression pour les intégrales J_{ij} et K_{ij} de (3.9) et (3.36) et en les faisant varier suivant Ψ_i, on obtient

$$\sum_{i=1}^{n} \int \delta \Psi_i \left\{ \mathbf{H}_i (1) \Psi_i + \sum_{j=1 (j \neq i)}^{n} \left(2\Psi_i \int \frac{\Psi_j^2 (2)}{r_{12}} d\tau_2 - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \Psi_j (1) \int \frac{\Psi_j (2) \Psi_i (2)}{r_{12}} d\tau_2 \right) - \varepsilon_i \Psi_i \right\} d\tau_i = 0.$$

Cette égalité ne se vérifie pour toute $\delta \Psi_i$ que si l'expression qui figure entre accolades s'annule:

$$\mathbf{H}_i (1) \Psi_i (1) + \sum_{j=1}^{n} \left(2\Psi_i (1) \int \frac{\Psi_j^2 (2)}{r_{12}} d\tau_2 - \Psi_j (1) \times \right.$$
$$\left. \times \int \frac{\Psi_j (2) \Psi_i (2)}{r_{12}} d\tau_2 \right) = \varepsilon_i \Psi_i (1) \quad (i = 1, 2, \ldots, n). \qquad (3.45)$$

Les équations de Hartree-Fock (3.45) diffèrent du système d'équations de Hartree (3.14) par l'apparition du terme d'échange — second terme entre parenthèses dans (3.45). Les équations de Hartree (3.14) sont donc un cas particulier des équations de Hartree-Fock (3.45) et sont déduites de ces dernières en négligeant le terme d'échange. La résolution des équations de Hartree-Fock se fait de la même manière que celle des équations de Hartree: sous une forme numérique. Les fonctions Ψ_i obtenues sont représentées à l'aide de tables. Ainsi, le *Tableau 5* est une représentation de la fonction de distribution radiale pour les électrons 1*s* et 2*s* de l'atome de béryllium.

La comparaison de deux fonctions $P(r)$ ($n = 3$, $l = 1$) calculées, respectivement, d'après les équations de Hartree et de Hartree-

Tableau 5

Fonction radiale $2\sqrt{\pi}rR(r)$ de distribution électronique, calculée par la méthode de Hartree-Fock pour l'atome Be

r (u. a.)	1s	2s	r (u. a.)	1s	2s	r (u. a.)	1s	2s
0,05	0,601	0,126	0,5	1,111	0,085	1,5	0,102	—0,638
0,1	0,988	0,205	0,6	0,931	—0,016	2,0	0,025	—0,685
0,2	1,345	0,265	0,8	0,612	—0,214	2,5	0,006	—0,617
0,3	1,385	0,243	1,0	0,381	—0,384	3,0	0,002	—0,504

Fock est donnée sur la figure 10. On peut se rendre compte que la méthode de Hartree ne fournit pas une précision satisfaisante pour la répartition radiale de la densité électronique des électrons de valence.

Les densités électroniques des atomes calculées à l'aide de la méthode de Hartree-Fock sont suffisamment précises et présentent

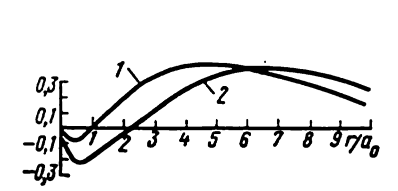


Fig. 10. Confrontation de la solution des équations de Hartree (*1*) à celle des équations de Hartree-Fock (*2*) pour l'électron de valence 3*p* de l'atome de sodium [avec, en ordonnée, la fonction *P* (*r*)].

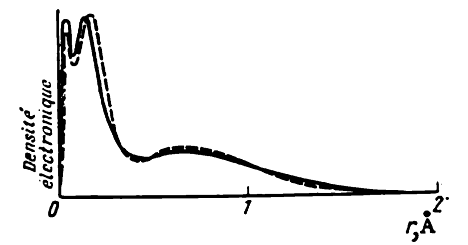


Fig. 11. Densité électronique dans l'atome d'argon en fonction de *r*. Le trait continu correspond aux données expérimentales; le trait discontinu à la solution des équations de Hartree-Fock.

une bonne concordance avec les résultats expérimentaux. Ainsi, sur la figure 11 la densité électronique radiale calculée selon Hartree-Fock pour l'atome d'argon est comparée aux données expérimentales obtenues par la technique de diffraction électronique.

Retournons aux équations (3.45). En multipliant à gauche les deux membres de chacune de ces équations par Ψ_i et en intégrant sur tout l'espace, il vient

$$H_{ii}+\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})=\varepsilon_i. \qquad (3.46)$$

Dans l'expression (3.46), ainsi que dans la méthode de Hartree, ε_i correspond à l'énergie totale d'un électron occupant l'orbitale Ψ_i.

En utilisant la formule (3.46), l'expression (3.35) pour l'énergie totale du système peut être récrite sous la forme

$$E=2\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i-\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij}). \qquad (3.47)$$

Si l'électron occupant l'orbitale Ψ_i peut être détaché sans entraîner une modification des fonctions d'onde Ψ_j $(j\neq i)$, ε_i est assimilable au potentiel d'ionisation de l'i-ième orbitale. Ce résultat est connu sous le nom de *théorème de Koopmans.*

3.4. FONCTIONS ANALYTIQUES APPROCHÉES DES ORBITALES ATOMIQUES

A l'heure actuelle les orbitales atomiques (OA) de Hartree-Fock ont été calculées pour la plupart des atomes et des ions. Mais ces OA sont extrêmement malaisées à manipuler ne pouvant être obtenues sous une forme analytique : ce sont des tables numériques. C'est la raison pour laquelle il a été proposé quelques OA analytiques qui sont des approximations des fonctions de Hartree-Fock.

3.4.1. OA de Slater-Zener

Les orbitales atomiques de Slater-Zener sont les fonctions approchées les plus usitées et pratiques :

$$\Psi_{nlm}=N_n\left(\frac{r}{a_0}\right)^{n^*-1}\exp\left(-\zeta\frac{r}{a_0}\right)Y_{lm}(\Theta,\ \varphi), \qquad (3.48)$$

où $N_n=(2\zeta)^{n+1/2}\,[(2n)!]^{-1/2}$ est le facteur de normalisation ; $\zeta=\dfrac{Z-S_{\text{écr}}}{n^*}$ est l'exponentielle orbitale ; n^* et $S_{\text{écr}}$ sont des constantes définies selon les règles exposées plus bas.

La forme de la fonction d'onde (3.48) proposée par Slater est en relation étroite avec celle des orbitales atomiques de l'atome hydrogénoïde (2.46). Les fonctions (3.48) sont solutions des équations (2.28) pour la partie radiale de l'hamiltonien de l'atome hydrogénoïde (2.1), dans lequel l'opérateur énergie potentielle a la forme

$$\mathrm{V}(r)=-e^2\,\frac{(Z-S_{\text{écr}})}{r}+\frac{\hbar^2}{2m_e}\,\frac{n^*(n^*-1)}{r^2}. \qquad (3.49)$$

Lorsque les valeurs de r sont élevées, le second terme peut être négligé et l'expression devient

$$\mathrm{V}(r)\simeq -e^2\,\frac{(Z-S_{\text{écr}})\,S}{r}. \qquad (3.50)$$

Cette formule permet d'éclaircir le sens physique de la constante $S_{\text{écr}}$ qui traduit l'effet d'écran exercé par les électrons sur la charge

nucléaire. Les valeurs propres de l'hamiltonien d'un atome hydrogénoïde à potentiel (3.49) sont données par

$$E = -\frac{1}{2}\frac{m_e e^4}{\hbar^2}\frac{(Z-S_{écr})^2}{(n^*)^2}, \tag{3.51}$$

soit (en eV)

$$E = -13{,}6\,\frac{(Z-S_{écr})^2}{(n^*)^2}.$$

La formule (3.51) coïncide avec la formule (2.41) pour l'atome hydrogénoïde, si $(Z - S_{écr})$ est défini comme la charge nucléaire effective et n^* comme le nombre quantique principal effectif. Les constantes d'écran $S_{écr}$ pour les éléments de la seconde période (jusqu'à l'atome de fluor) ont été calculées par Zener. Slater a approximé $S_{écr}$ et n^* pour tous les éléments de la classification périodique de telle sorte que ces valeurs soient en bon accord avec les calculs de Zener et avec les données expérimentales obtenues par spectroscopie aux rayons X.

L'évaluation de $S_{écr}$ et n^* se fait, d'après Slater, selon les règles suivantes:

1) la valeur de n^* est liée au nombre quantique principal de la façon suivante:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

2) les constantes d'écran $S_{écr}$ sont trouvées en répartissant les orbitales en groupes: (1*s*) (2*s*2*p*) (3*s*3*p*) (3*d*) (4*s*4*p*) (4*d*) (4*f*) (5*s*5*p*) et ainsi de suite. Toutes les orbitales d'un groupe ont la même fonction radiale. La valeur de $S_{écr}$ pour une orbitale donnée est égale à la somme des contributions des électrons isolés, ces contributions étant les suivantes:

a) nulle pour tous les électrons des groupes périphériques;

b) 0,35 par électron du même groupe, autre que l'électron considéré; pour le groupe 1*s* cette quantité est prise égale à 0,30;

c) pour les électrons *s* et *p*: 0,85 par électron à nombre quantique principal inférieur d'une unité à celui de l'électron considéré et 1,00 par électron encore plus éloigné en profondeur;

d) pour les électrons *d* et *f*: 1,00 par électron des groupes internes.

En résumant les points a) à d), écrivons les formules permettant de calculer les constantes d'écran:

$$(1s) = 0{,}30\,(1s - 1);$$

$$(2p) = (2s) = 0{,}85\,(1s) + 0{,}35\,(2s + 2p - 1);$$

$$(3p) = (3s) = 1{,}0\,(1s) + 0{,}85\,(2s + 2p) + 0{,}35\,(3s + 3p - 1);$$

$$(4p) = (4s) = 1{,}0\,(1s + 2s + 2p) + 0{,}85\,(3s + 3d + 3p) + \\ + 0{,}35\,(4s + 4p - 1);$$

$$(3d) = 1{,}0\,(1s + 2s + 2p + 3s + 3p) + 0{,}35\,(3d - 1), \text{ etc.}$$

Lorsqu'on procède au calcul des constantes d'écran pour une configuration électronique donnée, on remplace $1s$, $2s$, $2p$, etc., dans le second membre des égalités par le nombre d'électrons occupant l'orbitale correspondante.

Considérons à titre d'exemple le calcul des constantes d'écran $S_{\text{écr}}$ pour les différentes orbitales occupées de l'atome de carbone dans l'état fondamental. En conformité avec le point 2, partageons tous les électrons en deux groupes: $(1s)$ et $(2s2p)$. La constante d'écran pour la charge nucléaire effective de l'orbitale $1s$ sera

$$6 - 0{,}30 = 5{,}70$$

et pour l'orbitale $2s$

$$6 - 3\,(0{,}35) - 2\,(0{,}85) = 3{,}25.$$

On constate donc que les électrons de valence du carbone, suite à l'effet d'écran produit par les électrons internes et à la répulsion interélectronique, subissent, en direction du noyau, une attraction beaucoup plus faible que l'on pourrait croire, compte tenu de la charge nucléaire.

Les orbitales de Slater-Zener se distinguent des orbitales hydrogénoïdes par le fait que le polynôme de Laguerre associé est dépouillé de tous ses termes, excepté le principal. Il s'ensuit que les orbitales de Slater-Zener à l et m identiques mais à n différents ne sont pas mutuellement orthogonales et ne possèdent pas de nœuds dans la partie radiale, tandis que les OA hydrogénoïdes comportent $n - l - 1$ nœuds.

PROBLÈME 3.6. Calculer le premier potentiel d'ionisation pour les atomes de sodium et de potassium.

PROBLÈME 3.7. En se servant des règles de Slater, trouver les premiers potentiels d'ionisation pour les éléments soufre, sélénium et tellure et comparer les résultats obtenus aux données expérimentales.

3.4.2. OA biexponentielles et gaussiennes

Les fonctions radiales du type slatérien (3.48) ne sont pas suffisamment précises, lorsqu'elles décrivent le comportement des OA de Hartree-Fock à faibles distances du noyau. Pour se débarrasser de cet inconvénient, on peut utiliser, pour approcher chacune des OA de Hartree-Fock, au moins deux fonctions de Slater à exponentielles orbitales différentes:

$$\Psi_{nlm} = N\,(r^{n^*-1}e^{-\zeta_1 r} + r^{n^*-1}e^{-\zeta_2 r})\,Y_{lm}(\theta,\ \varphi). \tag{3.52}$$

Les fonctions biexponentielles (3.52) constituent une bonne approximation des fonctions de Hartree-Fock pour presque tout le domaine de variation de r. On les appelle fonctions DZ (double Z) ; l'ensemble de bases que l'on construit sur ces fonctions est dit base DZ. La figure 12 qui représente les parties radiales de différentes OA, rend visible le fait que les orbitales atomiques DZ présentent une bonne correspondance avec les fonctions de Hartree-Fock. Les fonctions de Slater sont diffuses, étalées sur tout l'espace.

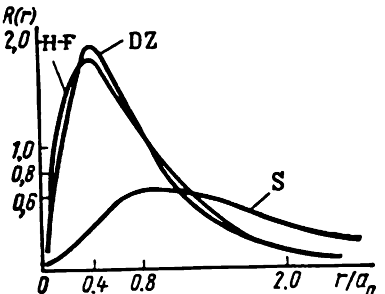


Fig. 12. Comparaison des parties radiales des différentes orbitales atomiques $3d$ de la fonction d'onde de l'atome de fer:

H-F — OA de Hartree-Fock; DZ — OA double Z (v. §4.3.5); S — OA de Slater.

Un usage très large est fait, dans le calcul de fonctions d'onde, des *fonctions gaussiennes* du type

$$G_{nlm} = N_n(\alpha)\, r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) \times \times Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.53)$$

où N_n est le facteur de normalisation et α est le paramètre que l'on fait varier.

Une orbitale atomique de Slater est usuellement approchée par plusieurs fonctions gaussiennes. La base de fonctions gaussiennes est donc toujours plus étendue que celle d'orbitales atomiques de Slater; mais cela est compensé par le fait que les diverses intégrales comportant des fonctions gaussiennes sont beaucoup plus faciles à calculer.

3.5. NIVEAUX ÉNERGÉTIQUES DES ATOMES POLYÉLECTRONIQUES

Les calculs selon Hartree et Fock, ainsi que l'analyse des spectres atomiques montrent que les énergies orbitales ε_i sont fonction non seulement du nombre quantique principal n et de la charge nucléaire Z, mais aussi du nombre quantique orbital l. Si l'effet d'écran exercé par les électrons internes sur le noyau était complet, les niveaux énergétiques des électrons périphériques seraient identiques à ceux de l'atome d'hydrogène. L'écart par rapport aux niveaux de l'atome d'hydrogène permet une évaluation directe de l'effet d'écran incomplet (dit *effet de pénétration*). Tous les niveaux de l'atome de lithium sont situés plus bas que les niveaux correspondants de l'atome d'hydrogène; l'écart est d'autant moins grand que les moments angulaires des orbitales concernées sont plus élevés: l'écart présenté par le niveau s est supérieur à celui présenté par le niveau p ; celui du niveau p est supérieur à celui du niveau d, etc. Les énergies des orbi-

tales diminuent avec l'accroissement de Z. Plus le nombre quantique principal n est élevé, moins cette diminution des énergies est prononcée. L'éclatement des niveaux à n donné est provoqué par la répulsion interélectronique. A la limite, lorsque $Z \to \infty$, les orbitales des électrons internes à n donné redeviennent dégénérées selon l, l'interaction électronique devenant insignifiante devant l'interaction électrons-noyau. Dans l'atome d'hydrogène l'orbitale $3d$ est placée plus bas que $4s$, alors que pour $7 < Z < 21$ c'est l'inverse qui se produit. Pour $Z \geqslant 21$ l'orbitale $3d$ se retrouve de nouveau inférieure à l'orbitale $4s$. Des variations analogues dans l'ordre des orbitales se produisent également pour d'autres niveaux. L'étude des spectres atomiques et le calcul précis des niveaux énergétiques de l'atome polyélectronique conduisent au schéma suivant de la disposition des niveaux d'énergie dans les atomes à électrons multiples:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p <$$
$$< 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d.$$

PROBLÈME 3.8. En utilisant la formule (3.51), trouver le premier potentiel d'ionisation et le potentiel d'ionisation des électrons $3d$ pour les atomes de fer, de nickel et de zinc; comparer les valeurs obtenues aux résultats expérimentaux: I (Fe) = 7,89; I (Ni) = 7,69; I (Zn) = 9,39 eV.

3.5.1. Principe d'édification de la classification périodique des éléments de Mendéléïev

L'ordre du remplissage par les électrons des niveaux différents des atomes est soumis aux règles ci-dessous, dont l'ensemble est dit principe d'édification:

1) le remplissage des orbitales atomiques par les électrons se fait dans l'ordre d'accroissement de l'énergie des orbitales:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 6d, \ldots;$$

2) selon le principe d'exclusion de Pauli, chaque OA caractérisée par les nombres quantiques n, l et m ne peut contenir plus de deux électrons;

3) les OA à l et n identiques sont remplies de telle sorte que le spin total soit maximum; autrement dit, le remplissage s'effectue pour le nombre maximum d'orbitales à m différents (règle de Hund). Les configurations électroniques de quelques atomes sont présentées sur la figure 13. Chaque cellule correspond à une orbitale atomique. Sa position (dans l'ordre d'accroissement de l'énergie) au sein d'un groupe déterminé est conditionnée par les nombres quantiques n, l, m, ainsi que par l'ordre des niveaux énergétiques (règle 1). Chaque cellule ne peut contenir plus de deux électrons. De cette façon on peut établir la configuration électronique de tous les éléments de la classification périodique.

L'examen du tableau de Mendéléïev (voir la page de garde) montre que la couche p commence à se peupler d'électrons à partir du cinquième élément, le bore ; le peuplement de la couche d débute dans le scandium ($Z = 21$), tandis que les électrons de la couche f apparaissent à partir du cérium ($Z = 58$). Le moment d'apparition, dans un atome, des électrons à l donné est défini par

$$Z = 0{,}17\ (2l + 1)^3. \tag{3.54}$$

Pour $l = 1$, 2 et 3 cette expression donne, après arrondissement aux nombres entiers les plus proches, les valeurs correctes : 5, 21 et 58.

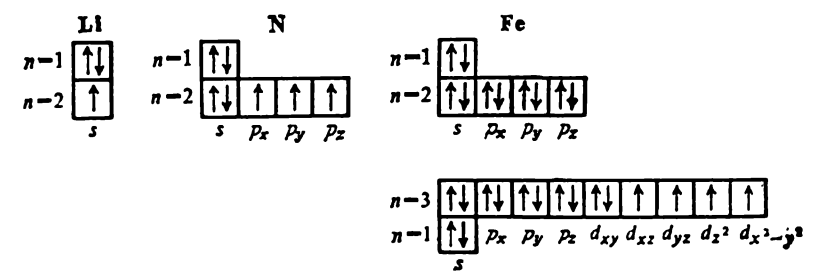


Fig. 13. Répartition des électrons dans les couches pour les atomes de lithium, d'azote et de fer.

Pour $l = 4$ la formule (3.54) conduit à $Z = 124$. Cela veut dire que les électrons g ne doivent apparaître pour la première fois que dans l'élément 124. Les calculs les plus précis des configurations électroniques des atomes lourds hypothétiques par la méthode de Hartree-Fock (à ce jour ils ont été faits pour les éléments avec Z allant jusqu'à 172) montrent que le remplissage de la couche g commence chez l'élément à $Z = 125$.

3.5.2. Potentiels d'ionisation et affinité électronique

On appelle *potentiel d'ionisation* (I_X) l'énergie minimale nécessaire pour détacher un électron d'un atome X, c'est-à-dire :

$$X + I_X \rightarrow X^+ + e^-. \tag{3.55}$$

Les deuxième, troisième, etc., potentiels d'ionisation sont les énergies nécessaires pour détacher l'électron de l'ion positif issu de l'atome X suivant que sa charge est unique (X^+), double (X^{2+}) et ainsi de suite.

Expérimentalement, les potentiels d'ionisation sont déterminés soit en recherchant la limite de la convergence des raies spectrales atomiques, soit en appliquant la technique de spectroscopie photoélectronique.

La dépendance des potentiels d'ionisation des nombres atomiques présente une nette périodicité.

1. A l'intérieur de chaque groupe de la classification périodique le potentiel d'ionisation décroît avec l'augmentation du nombre atomique, ce qui s'explique par l'accroissement de la taille d'atome, alors que le type de la configuration électronique reste le même. N'échappent à cette règle que les éléments qui suivent les lanthanides, par suite de la « contraction lanthanique » qui résulte de l'accroissement de la charge nucléaire sans qu'apparaissent des couches électroniques plus éloignées.

2. A l'intérieur de chaque période la valeur de I_X croît de gauche à droite, les atomes de gaz inertes possédant le potentiel d'ionisation le plus élevé. Il existe quelques dérogations à cette loi, ainsi $I_O < I_N$, $I_{Mg} > I_{Al}$, $I_S < I_P$. La raison de ces dérogations consiste en une stabilité particulière des couches fermées $1s^2$, $2s^2$ de l'atome Be et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ de l'atome Mg, ainsi qu'en une plus grande stabilité des configurations à multiplicité maximale : $1s^2 2s^2 2p^3$ pour l'atome N et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ pour l'atome P, en conformité avec la règle de Hund.

On appelle *affinité électronique d'un atome* X (A_X) l'énergie de formation d'un ion négatif par rattachement d'un électron à un atome X neutre :

$$X + e^- \rightarrow X^- + A_X. \qquad (3.56)$$

La détermination expérimentale de l'affinité électronique étant fort laborieuse, les valeurs de A_X ne sont connues que pour une partie des éléments de la classification périodique. Les données les plus sûres pour quelques éléments sont regroupées dans le *Tableau 6*.

Tableau 6

Potentiels d'ionisation et énergies d'affinité de quelques éléments

Atome	Affinité électronique, en eV	Potentiel d'ionisation, en eV	Atome	Affinité électronique, en eV	Potentiel d'ionisation, en eV	Atome	Affinité électronique, en eV	Potentiel d'ionisation, en eV
H	0,77	13,6	O	1,467	13,61	Si	1,84	8,15
Li	0,62	5,39	F	3,448	17,42	S	2,0772	10,36
C	1,27	11,26	Na	0,34	5,14	Cl	3,614	12,97

Les atomes d'halogènes présentent les valeurs les plus élevées de A_X, car leur couche électronique, en s'appropriant un électron, devient identique à celle du gaz inerte correspondant.

3.6. NOMBRES QUANTIQUES D'UN ATOME POLYÉLECTRONIQUE

Dans une couche électronique complète les électrons ne peuvent être répartis entre différentes orbitales que suivant un ordre unique, par exemple, pour l'atome Ne

Ne $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓]

Pour les atomes à couches incomplètes il existe déjà plusieurs options de configurations électroniques. Ainsi, pour l'atome de carbone on observe

C $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ a) [↑↓] [↑↓] [↑↓| |] b) [↑↓] [↑↓] [↑ | |↓] c) [↑↓] [↑↓] [↑|↑|] *etc.*

Quelques-unes de ces configurations peuvent avoir une même énergie, formant ainsi un ensemble d'états dégénérés. La configuration possédant la plus faible énergie correspond à l'état fondamental de l'atome; toutes les autres configurations sont associées à des états excités. L'énergie de chaque configuration est calculable par la méthode de Slater. Par exemple, pour les configurations a), b) et c) du carbone, les déterminants de Slater ont, respectivement, la forme suivante:

$$\Psi_a = |\, 1s\alpha,\ 1s\beta,\ 2s\alpha,\ 2s\beta,\ 2p_x\alpha,\ 2p_x\beta \,|;$$
$$\Psi_b = |\, 1s\alpha,\ 1s\beta,\ 2s\alpha,\ 2s\beta,\ 2p_x\alpha,\ 2p_z\beta \,|; \quad (3.57)$$
$$\Psi_c = |\, 1s\alpha,\ 1s\beta,\ 2s\alpha,\ 2s\beta,\ 2p_x\alpha,\ 2p_y\alpha \,|.$$

La fonction de (3.57), pour laquelle l'énergie moyenne de l'atome de carbone calculée selon (1.35) a la plus petite valeur, correspond à la configuration électronique de l'état fondamental. Les calculs de ce type sont assez laborieux, mais à l'heure actuelle ils ont été faits pour les plus importantes configurations électroniques des atomes de la classification périodique, y compris des éléments superlourds que l'on n'a pas encore synthétisés. L'analyse de ces résultats permet de passer à une nouvelle formulation des nombres quantiques des atomes polyélectroniques.

3.6.1. Nombres quantiques totaux (orbital et de spin)

Dans un atome polyélectronique les nombres quantiques l_i des électrons individuels perdent leur signification, car, en raison de l'action interélectronique, chaque électron se meut dans un champ

sphérique asymétrique. Vu l'indiscernabilité des électrons individuels on ne peut plus leur attribuer des moments intrinsèques angulaires ou de spin. Seuls les moments orbital et de spin totaux, relatifs à l'ensemble des électrons, ont dans ce cas un sens physique. Pour ces moments totaux les relations suivantes sont valables:

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar; \qquad |\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar, \tag{3.58}$$

dans lesquelles L et S sont respectivement les nombres quantiques orbital et de spin totaux.

Le nombre quantique orbital total L est défini par les valeurs des nombres quantiques orbitaux l_i des électrons individuels. L ne peut prendre que des valeurs positives entières et la valeur nulle. Les couches complètes s^2, p^6, d^{10}, etc., ont le moment total L égal à zéro; pour calculer la valeur de L des différents systèmes électroniques il suffit donc de considérer les électrons des couches incomplètes. Pour deux électrons à nombres quantiques orbitaux l_1 et l_2 le nombre quantique L prend les valeurs

$$L = (l_1 + l_2),\ (l_1 + l_2 - 1),\ \ldots,\ (l_1 - l_2 + 1),\ |l_1 - l_2|, \tag{3.59}$$

soit, au total, $2l_2 + 1$ valeurs, si $l_2 < l_1$ ou $2l_1 + 1$ valeurs, si $l_1 < l_2$.

S'il y a trois électrons à $l_i \neq 0$, l'addition des moments peut se faire en deux étapes: addition des l_i pour deux électrons et, ensuite, l'addition de chacune des valeurs de L résultant à l_3. Ainsi, pour deux électrons p ($l_1 = l_2 = 1$), L peut valoir 2, 1 ou 0; pour deux électrons p et d à $l_1 = 1$ et $l_2 = 2$ $L = 3, 2, 1$.

Dans le cas général, si le nombre des électrons des couches incomplètes est supérieur à 2, on trouve tout d'abord le moment orbital résultant pour chaque couche et, par addition subséquente, le moment orbital résultant de l'atome. Soient L_1 et L_2 moments résultants de deux couches différentes, alors

$$L = L_1 + L_2,\ L_1 + L_2 - 1,\ \ldots,\ L_1 - L_2, \tag{3.60}$$

si $L_1 > L_2$.

Par analogie avec la notation littérale appliquée aux orbitales de l'atome hydrogénoïde, les états à L différents sont désignés comme suit:

L	0	1	2	3	4	5
Notation	S	P	D	F	G	H

Le nombre quantique total de spin S est trouvé à l'aide de règles semblables. S étant nul dans le cas des couches complètes, le spin total d'un système électronique n'est défini que par les spins des

électrons des couches incomplètes. Le nombre quantique S de spin total peut prendre les valeurs discrètes suivantes:

$$S=\frac{N}{2},\ \frac{N}{2}-1,\ \frac{N}{2}-2,\ \ldots,\ \frac{1}{2}\quad \text{(ou 0)}, \tag{3.61}$$

N étant le nombre des électrons de la couche incomplète.

Suivant que N est pair ou impair, S (3.61) est entier ou semi-entier.

Pareillement aux projections des moments orbital m et de spin m_s de l'électron de l'atome hydrogénoïde, on se sert dans le cas des systèmes polyélectroniques des projections du moment orbital total M_L et du moment de spin total M_S qui peuvent prendre une série de valeurs discrètes:

$$M_L = L,\ L-1,\ \ldots,\ -L+1,\ -L,\ \text{soit } 2L+1 \text{ valeurs au total}; \tag{3.62}$$

$$M_S = S,\ S-1,\ \ldots,\ -S+1,\ -S,\ \text{soit } 2S+1 \text{ valeurs au total}.$$

3.6.2. Couplage spin-orbite. Nombre quantique de moment total

Les deux moments angulaires totaux de l'atome, orbital et de spin, ne sont pas indépendants l'un de l'autre, chacun étant associé à son propre moment magnétique. L'interaction des champs magnétiques engendrés par ces moments est dite *interaction spin-orbite* *). Elle est à l'origine de certains effets fins liés à une décomposition supplémentaire des termes atomiques et permet d'expliquer la structure fine des spectres atomiques, en particulier, la structure à doublet des spectres des métaux alcalins. L'interaction spin-orbite peut être considérée d'une manière rigoureuse par résolution de l'équation relativiste de Dirac. Mais les particularités essentielles de cet effet sont démontrables par une approche demi-traditionnelle.

En raison de la relativité du mouvement on peut poser que ce n'est pas l'électron qui se meut autour du noyau, mais que c'est le noyau qui tourne autour de l'électron avec la même valeur de la vitesse $\vec{v}$. Le mouvement de la charge positive du noyau engendre, à l'emplacement de l'électron, un champ magnétique B, exprimé par

$$\vec{B}=\frac{\vec{\mathscr{E}}\times\vec{v}}{c}, \tag{3.63}$$

où $\vec{\mathscr{E}}$ est l'intensité du champ électrique au niveau de l'électron que l'on trouve d'après la formule usuelle

$$\vec{\mathscr{E}}=\frac{Ze\vec{r}}{r^3}. \tag{3.64}$$

*) Ou « couplage spin-orbite ». (*N.d.T.*)

L'énergie de couplage spin-orbite est déterminée par celle de l'interaction du champ magnétique (3.63) avec le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$ de l'électron:

$$E_{s\text{-}o} = -\vec{B}\vec{\mu}_s = -\frac{Ze(\vec{r}\times\vec{v})\vec{\mu}_s}{r^3c}. \qquad (3.65)$$

Etant donné que, selon (2.103),

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{mc}\vec{S} \quad \text{et} \quad \vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}, \qquad (3.66)$$

et en portant dans l'expression pour l'énergie (3.65) le facteur 1/2 pour tenir compte des effets relativistes, on obtient

$$E_{s\text{-}o} = \frac{Ze^2(\vec{r}\times\vec{p})\vec{S}}{2m^2c^2r^3} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2r^3}(\vec{L}\vec{S}), \qquad (3.67)$$

étant donné que $(\vec{r}\times\vec{p}) = \vec{L}$ selon (2.69).

D'une façon plus générale, pour un champ non coulombien l'intensité est exprimée par le potentiel $V(r)$, soit

$$\vec{\mathscr{E}} = -\frac{\partial V}{\partial r}\frac{\vec{r}}{r}. \qquad (3.68)$$

L'expression (3.67) pour l'énergie de couplage spin-orbite sera alors récrite sous la forme

$$E_{s\text{-}o} = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}(\vec{L}\vec{S}). \qquad (3.69)$$

L'hamiltonien de couplage spin-orbite s'écrit

$$\mathbf{H}_{s\text{-}o} = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}(\vec{L}\vec{S}). \qquad (3.70)$$

La relation (3.70) est facilement étendue à n électrons:

$$\mathbf{H}_{s\text{-}o} = \frac{1}{2m^2c^2}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{r_i}\frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i}(\vec{\mathbf{L}}_i\vec{\mathbf{S}}_i) = \sum_{i=1}^{n}A_i(r_i)(\vec{\mathbf{L}}_i\vec{\mathbf{S}}_i), \qquad (3.71)$$

où $A_i(r_i)$ est la constante de couplage spin-orbite:

$$A_i(r_i) = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r_i}\frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i}. \qquad (3.72)$$

L'hamiltonien total de l'atome est composé des opérateurs (3.2) et (3.71):

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{s\text{-}o}. \qquad (3.73)$$

Un calcul rigoureux de l'énergie de couplage spin-orbite n'est possible que si l'on a trouvé les fonctions propres et les valeurs propres de

l'opérateur (3.73). Ce procédé est assez laborieux, mais, étant donné que l'énergie de couplage spin-orbite est petite devant la différence d'énergie entre deux niveaux voisins E_i et E_{i+1} de l'hamiltonien **H** (3.2), on peut utiliser la théorie des perturbations. Ainsi, pour les atomes de la seconde période, l'énergie de couplage spin-orbite est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} eV, alors que les différences énergétiques entre niveaux atteignent 2 à 10 eV.

Dans le premier ordre de la théorie des perturbations l'énergie de ouplage spin-orbite est calculée selon l'expression (1.74) qui a dans e cas la forme

$$E_{s\text{-}o} = \int \Psi^* \mathbf{H}_{s\text{-}o} \Psi d\tau = \int \Psi^* \left[\sum_{i=1}^{n} A_i(r_i) \vec{\mathbf{L}}_i \vec{\mathbf{S}}_i \right] \Psi \, d\tau, \qquad (3.74)$$

Ψ étant fonction propre de l'opérateur **H**.

En nous servant de la relation évidente

$$(\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L}\vec{S}, \qquad (3.75)$$

récrivons (3.74):

$$E_{s\text{-}o} = \frac{1}{2} \int \Psi^* \left\{ \sum_{i=1}^{n} A_i(r_i) \left[(\vec{\mathbf{L}}_i + \vec{\mathbf{S}}_i)^2 - \mathbf{L}_i^2 - \mathbf{S}_i^2 \right] \right\} \Psi \, d\tau. \qquad (3.76)$$

On voit donc que l'énergie de couplage spin-orbite dépend non seulement des moments angulaires $\vec{L}$ et $\vec{S}$, mais aussi de leur somme, d'où la nécessité d'introduire le moment angulaire total de l'atome $\vec{J}$, somme vectorielle des moments totaux orbital et de spin

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \qquad (3.77)$$

les grandeurs $|\vec{J}|$, de même que $|\vec{L}|$, $|\vec{S}|$ étant quantifiées:

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar, \qquad (3.78)$$

où J est le nombre quantique de moment angulaire total de l'atome qui ne prend que des valeurs entières et semi-entières:

$$J = L + S,\ L + S - 1,\ \ldots,\ L - S + 1,\ |L - S|. \qquad (3.79)$$

Lorsque $L > S$, le nombre de valeurs possibles de J est égal à $2S + 1$; à $L < S$, ce nombre devient $2L + 1$.

La projection du moment total J sur l'axe des z prend une série discrète de valeurs:

$$M_J = J,\ J - 1,\ J - 2,\ \ldots,\ -J + 1,\ -J, \qquad (3.80)$$

soit $2J + 1$ valeurs au total.

La foncton Ψ est fonction propre des opérateurs $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{H}$ et $\mathbf{J}^2$. Compte tenu de (3.77) et (3.78), on a le droit d'écrire

$$[(\vec{\mathbf{L}}+\vec{\mathbf{S}})^2-\mathbf{L}^2-\mathbf{S}^2]\,\Psi=(\mathbf{J}^2-\mathbf{L}^2-\mathbf{S}^2)\,\Psi=$$
$$=[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]\,\hbar^2\Psi. \qquad (3.81)$$

PROBLÈME 3.9. Démontrer que les opérateurs $\mathbf{H}$ (3.2), $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$ possèdent un même système de fonctions propres.

Alors l'expression (3.76) pour l'énergie de couplage spin-orbite peut être représentée comme

$$E_{s\text{-}o}=\frac{1}{2}\bar{A}\hbar^2\,[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]\,; \qquad (3.82)$$

$$\bar{A}=\sum_i\int\Psi^*A_i(\vec{r}_i)\,\Psi\,d\tau, \qquad (3.83)$$

$\bar{A}$ étant une constante caractéristique de l'état électronique donné; elle est fonction de L et de S, mais ne dépend pas de J.

PROBLÈME 3.10. Trouver l'énergie de couplage spin-orbite pour l'électron de l'orbitale atomique $2p$ de l'atome d'hydrogène.

La façon d'introduire les nombres quantiques L et S, ainsi que le nombre quantique de moment angulaire total J, utilisée ci-dessus, n'est justifiée que si l'interaction spin-orbite est faible, lorsqu'il est possible d'utiliser, en première approximation, la notion des moments angulaires totaux orbital et de spin. Cette approche est dite *couplage Russell-Saunders* ou couplage *LS*. Elle n'est valable que pour les atomes relativement légers à $Z\leqslant 30$, lorsque l'interaction du moment de spin de l'électron avec son moment orbital est plus faible que l'interaction des moments orbitaux et de spin des électrons différents.

Avec l'accroissement du nombre atomique (lorsque $Z>30$), l'approximation de Russell-Saunders n'est plus applicable et on est obligé d'additionner d'abord les moments orbital et de spin de chaque électron

$$j_i=l_i+s_i, \qquad (3.84)$$

pour faire ensuite la somme des moments totaux de tous les électrons. Cette approche est dite *couplage jj*.

3.7. TERMES DES ATOMES POLYÉLECTRONIQUES

Sur la base des données expérimentales obtenues par spectroscopie atomique et des calculs théoriques des énergies associées aux états différents ont été élaborées les règles générales de classification des états atomiques et leur succession énergétique.

On appelle *terme atomique* un état énergétique déterminé de l'atome. Les termes sont classés (dans l'approximation du couplage LS) suivant les valeurs des moments atomiques orbital, de spin et total. Un terme est désigné comme suit: $^{2S+1}L_J$. A gauche en haut on écrit la multiplicité de l'état déterminée par la valeur du spin total S et qui correspond au nombre des valeurs possibles des projections du moment de spin total. Suivant le spin, les différents états sont appelés

$S = 0$ $2S + 1 = 1$ singulet,

$S = 1/2$ $2S + 1 = 2$ doublet,

$S = 1$ $2S + 1 = 3$ triplet,

$S = 3/2$ $2S + 1 = 4$ quadruplet.

Une configuration électronique donnée d'un atome peut correspondre à plusieurs termes. L'ordre de disposition des termes suivant leur énergie est défini par les règles empiriques de Hund.

1. Le terme de l'état fondamental (terme, dont l'énergie est la plus basse) est toujours celui qui possède le spin le plus multiple.

2. Pour plusieurs termes de même multiplicité c'est celui à L maximum qui est le plus stable.

3. Dans le cas des configurations où les couches ne sont, au maximum, remplies qu'à moitié, le terme le plus stable est celui à J minimum; si la couche est remplie plus qu'à moitié, le plus stable est le terme à J maximum.

Les règles de Hund ne sont applicables qu'à la détermination du terme de l'état fondamental; elles s'appuient dans ce cas sur une justification théorique rigoureuse.

Pour déterminer le terme de l'état fondamental d'un atome il est préférable de se tenir à l'ordre suivant:

1. On écrit la configuration électronique des couches incomplètes de l'atome.

2. Les électrons sont rangés en cases de façon à obtenir les valeurs maximales de S et L selon les deux premières règles de Hund; autrement dit, on établit une configuration telle que le nombre de spins non appariés est maximal et qu'il y ait dans les cases le nombre maximal possible d'électrons aux plus grandes valeurs de m.

3. On fait la somme des nombres quantiques m des électrons non appariés pour obtenir M_L. La valeur trouvée de M_L détermine celle du nombre quantique L.

4. On déduit la multiplicité du terme à partir du nombre d'électrons non appariés.

5. Le nombre quantique J est trouvé en conformité avec la troisième règle de Hund.

En nous servant de ces règles, trouvons les termes d'états fondamentaux de quelques atomes.

Atome d'oxygène:

1) $2p^4$;

2)

1	0	−1	m
↑↓	↑	↑	

3) $M_L = 1$; état P;

4) $S = 1$, la multiplicité étant donc égale à 3;

5) les valeurs possibles de J sont 2, 1, 0. La couche étant remplie plus qu'à moitié, on prend la valeur maximale $J = 2$. En définitive, le terme d'état fondamental de l'atome d'oxygène s'écrit $^3P_2$.

Atome de chrome:

1) $3d^5 4s^1$;

2)

	3d					4s
	↑	↑	↑	↑	↑	↑
m	2	1	0	−1	−2	0

3) $M_L = 0$; état S;

4) multiplicité = 7;

5) il n'y a qu'une seule valeur de $J = 3$. Le terme d'état fondamental de l'atome de chrome est donc $^7S_3$.

Les règles ci-dessus ne permettent de déterminer que le terme d'état fondamental. Pour trouver tous les termes possibles d'une configuration électronique, on peut recourir au procédé qui sera illustré par la détermination des termes de la configuration p^2 de l'atome de carbone, par exemple. On commence par établir le tableau de tous les micro-états possibles définis par M_L et M_S différents:

$$M_L = m_1 + m_2;\ m_1,\ m_2 = 1,\ 0,\ -1;$$

$$M_L = 2,\ 1,\ 0,\ -1,\ -2;$$

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2};\quad m_{s_1} = m_{s_2} = \pm 1/2;\quad M_S = 1,\ 0,\ -1.$$

Chaque case du *Tableau 7* correspond à un état caractérisé par M_L et M_S déterminés, étant donné qu'il peut y avoir plusieurs micro-états à m_i et m_{s_i} différents pour certaines valeurs de M_L et de M_S. Ainsi, pour $M_L = 2$ et $M_S = 1$ il n'existe qu'un seul lot possible de m_i et m_{s_i}: $m_1 = m_2 = 1$ et $m_{s_1} = m_{s_2} = 1/2$. Mais pour $M_L = 0$ et $M_S = 0$ il y a trois micro-états possibles:

1) $m_1 = m_2 = 0,\quad m_{s_1} = 1/2,\quad m_{s_2} = -1/2$;

2) $m_1 = 1,\quad m_2 = -1,\quad m_{s_1} = 1/2,\quad m_{s_2} = -1/2$;

3) $m_1 = -1,\quad m_2 = 1,\quad m_{s_1} = 1/2,\quad m_{s_2} = -1/2$.

Tableau 7

Micro-états possibles d'une configuration

	1	0	−1
2	+ + ; 1 1 (barré)	(+ − ; 1 1)	− − ; 1 1 (barré)
1	[+ + ; 1 0]	[+ − ; 1 0] (− + ; 1 0)	[− − ; 1 0]
0	+ + ; 0 0 (barré) [+ + ; 1 −1]	[+ − ; 0 0] + − ; −1 1 (+ − ; 1 −1)	− − ; 0 0 (barré) [− − ; 1 −1]
−1	[+ + ; −1 0]	[+ − ; −1 0] (+ − ; −1 0)	[− − ; −1 0]
−2	+ + ; −1 −1 (barré)	(+ − ; −1 −1)	− − ; −1 −1 (barré)

Tous les lots non conformes au principe de Pauli sont à éliminer du tableau. Dans notre cas ils sont au nombre de 6 (lots barrés). On choisit ensuite un micro-état quelconque: pour plus de commodité, le lot qui correspond à M_S et M_L maximaux, $M_S = 1$ et $M_L = 1$ pour le cas considéré. A ces valeurs des projections répondent $L = 1$ et $S = 1$, soit le terme ^3P. Il doit y avoir pour ce terme neuf lots de m_i et m_{s_i}. En effet,

$$M_L = 1,\ 0,\ -1;$$
$$M_S = 1,\ 0,\ -1.$$

On trouve les lots correspondants dans le tableau et on les entoure d'un cadre rectangulaire. Si une case en renferme deux ou plusieurs, on en choisit un au hasard. Ensuite, c'est un autre lot de m_i et m_{s_i} qui est sélectionné: par exemple, celui qui correspond à $M_L = 2$ et $M_S = 0$. Alors $L = 2$, $S = 0$, ce qui donne le terme ^1D, pour lequel 5 micro-états sont possibles:

$$M_L = 2,\ 1,\ 0,\ -1,\ -2;$$
$$M_S = 0.$$

Mettons-les dans un cadre ovale. Après élimination des micro-états appartenant aux termes ^3P et ^1D il ne reste qu'un seul lot: $M_L = 0$, $M_S = 0$ et $L = 0$, $S = 0$; il répond au terme ^1S.

Les règles de Hund permettent de déterminer la stabilité des termes obtenus: $^3P > {}^1D > {}^1S$. Le terme ^3P est nonuplement dégéné-

ré (triplement pour S et triplement pour L) ; le terme ^1D est quintuplement dégénéré (dégénérescence du nombre orbital), alors que le terme ^1S n'est pas dégénéré.

Les valeurs possibles de J pour le terme ^3P sont 2, 1, 0. Selon la troisième règle de Hund, la stabilité énergétique des termes se caractérise par l'ordre suivant : $^3P_0 > {}^3P_1 > {}^3P_2$. C'est donc le terme $^3P_0$ qui est celui de l'état fondamental. Pour les termes ^1D et ^1S, respectivement, $J = 2$ et $J = 1$; on les écrit donc $^1D_2$ et $^1S_0$. On donne dans le *Tableau 8* les termes possibles pour quelques configurations d'électrons équivalents (à n et l identiques) et non équivalents.

Tableau 8

Termes de différentes configurations d'électrons équivalents et non équivalents

Electrons équivalents		Electrons non équivalents	
Configuration	Termes	Configuration	Termes
s^2, p^6, d^{10}	^1S	ss	^1S, ^3S
p, p^5	^2P	sp	^1P, ^3P
p^2, p^4	^3P, ^1S, ^1D	sd	^1D, ^3D
p^3	^4S, ^2D, ^2P	pp	^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S
d, d^9	^2D		
d^2, d^8	^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S		

PROBLÈME 3.11. Trouver les termes d'état fondamental des atomes Mg, P, S et Cl.

Notons que les termes d'une configuration à n électrons équivalents coïncident avec les termes des configurations qui manquent de n électrons pour compléter leur couche. Ainsi, les termes des configurations p^2 et p^4, d^1 et d^9 sont les mêmes. Les couches complètes n'ont toujours qu'un seul terme ^1S.

S'il s'agit de trouver les termes d'une configuration renfermant simultanément des électrons équivalents et non équivalents, il est nécessaire de déterminer tout d'abord les termes possibles des électrons équivalents, après quoi les combinaisons possibles des grandeurs L et S sont prises pour trouver les termes recherchés.

A titre d'exemple, considérons la détermination des termes pour la configuration $2s2p^3$. Un électron s a le terme ^2S. Pour la configuration p^3 on a les termes ^4S, ^2D, ^2P (*Tableau 8*). En combinant les valeurs de L et S de ces termes, on obtient les termes de la configuration sp^3 (dans l'ordre d'accroissement de l'énergie) : $^5S > {}^3D > {}^3P > {}^3S > {}^1D > {}^1P$.

Les valeurs des différences d'énergie entre termes sont normalement comparables aux énergies des liaisons et des réactions chimiques. Ainsi, les énergies des termes ^1D et ^1S de l'atome de carbone (configuration $1s^22s^22p^2$) sont supérieures à celle du terme d'état fondamental ^3P respectivement de 25 et 56 kcal/mol (105 et 235 kJ/mol). Le terme ^5S de la configuration $1s^22s2p^3$ est supérieur au terme ^3P d'environ 96 kcal/mol (402 kJ/mol). La disposition des termes et leurs énergies relatives pour l'atome d'oxygène sont montrées sur la figure 14. L'énergie nécessaire pour que l'atome passe d'une configuration électronique à une autre: de s^2p^2 à sp^3, par exemple, est dite *énergie de promotion* (pour plus en détail voir le chapitre 4).

PROBLÈME 3.12. Trouver tous les termes possibles de l'atome d'oxygène.

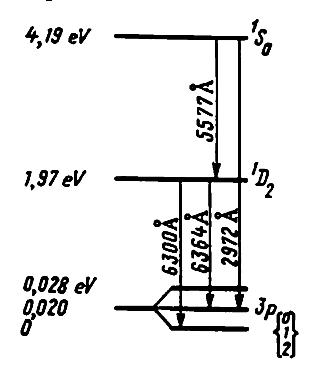


Fig. 14. Niveaux énergétiques de la configuration électronique $1s^22s^22p^4$ de l'atome d'oxygène.

3.8. MOMENTS MAGNÉTIQUES D'UN ATOME POLYÉLECTRONIQUE

Par analogie avec les moments orbital et de spin de l'atome monoélectronique (2.90) et (2.102), on introduit pour l'atome polyélectronique les notions de moments magnétiques orbital et de spin:

$$|\vec{\mu}_L| = \gamma |\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\,\beta_M ; \tag{3.85}$$

$$|\vec{\mu}_S| = 2\gamma |\vec{S}| = 2\sqrt{S(S+1)}\,\beta_M . \tag{3.86}$$

Le moment magnétique total $\vec{\mu}_J$ est la somme des moments magnétiques de spin et orbital:

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \tag{3.87}$$

ou

$$\vec{\mu}_J = -\{|\vec{\mu}_L| \cos(\vec{L}\vec{J}) + |\vec{\mu}_S| \cos(\vec{S}\vec{J})\} \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} . \tag{3.88}$$

En utilisant la formule de produit scalaire et les relations

$$(\vec{S}\vec{J}) = \frac{\hbar^2}{2}\{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\} ; \tag{3.89}$$

$$(\vec{L}\vec{J}) = \frac{\hbar^2}{2}\{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)\}, \tag{3.90}$$

récrivons (3.88) sous la forme

$$\vec{\mu}_J = -\gamma g \vec{J}, \tag{3.91}$$

où

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{3.92}$$

est appelé *facteur de Landé.*

PROBLÈME 3.13. Déduire les relations (3.89) et (3.90).
PROBLÈME 3.14. Démontrer que les expressions (3.91) et (3.92) découlent des relations (3.88) à (3.90).

Nous avons ainsi introduit tous les nombres quantiques d'un atome à électrons multiples.

3.9. SPECTRES D'UN ATOME POLYÉLECTRONIQUE

De même que dans l'atome d'hydrogène, dans un atome polyélectronique la transition d'un niveau électronique E_i caractérisé par la fonction d'onde Ψ_i à un niveau E_k défini par Ψ_k est permise, si l'élément de matrice

$$D_{ki} = \int \Psi_k \left(\sum_{\mu} \vec{r}_{\mu} \right) \Psi_i \, d\tau \tag{3.93}$$

n'est pas nul. Il découle du calcul rigoureux des éléments de matrice (3.93) que, dans l'approximation du couplage LS, ne sont permises pour les atomes polyélectroniques que les transitions entre termes de même multiplicité, le spin total du système restant inchangé:

$$\Delta S = 0. \tag{3.94}$$

Lors des transitions électroniques les nombres quantiques L et J ne peuvent varier plus que d'une unité, c'est-à-dire

$$\Delta L = 0, \pm 1; \tag{3.95}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \tag{3.96}$$

la transition d'un état à $L = 0$ à un autre état à $L = 0$ étant interdite, d'où découle également la condition d'interdiction de la transition d'un état à $J = 0$ à un autre état à $J = 0$.

Les règles de sélection sont moins rigoureuses pour un atome polyélectronique que pour un atome à un seul électron (2.68). C'est la condition (3.94) qui est la plus stricte. Avec l'augmentation de l'interaction spin-orbite, des transitions électroniques interdites par les règles (3.95) et (3.96) peuvent apparaître dans les spectres atomiques, mais leur intensité est normalement de loin inférieure à celle des transitions permises.

En présence d'un champ extérieur l'énergie d'un niveau dépend du nombre quantique M_J. En ce cas, les règles de sélection sont

complétées par la relation

$$\Delta M_J = 0, \ \pm 1. \tag{3.97}$$

En examinant l'image spectrale des transitions électroniques dans les atomes de métaux alcalins, image que l'on obtient à l'aide de spectrographes à haut pouvoir résolvant, on peut voir que chaque raie spectrale se décompose en deux raies très voisines *). Cet effet est connu en spectroscopie atomique comme une manifestation de la structure à doublet des spectres de métaux alcalins. Il est devenu une

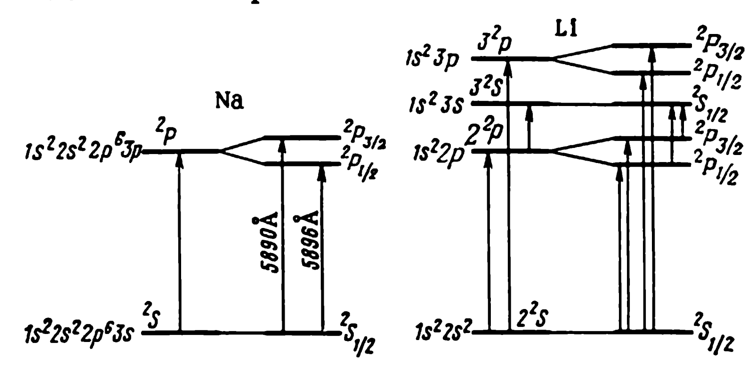


Fig. 15. Structure fine des raies spectrales pour les atomes de sodium et de lithium.

des plus importantes démonstrations expérimentales de la notion de spin électronique. L'origine de trois lignes enregistrées par les premiers appareils à faible résolution est facile à expliquer dans le cadre du modèle monoélectronique de l'atome.

La structure à doublet des spectres atomiques des métaux alcalins est due à l'interaction spin-orbite (voir 3.6.2) qui décompose **) chaque niveau à $L = 1$ et $S = 1/2$ en deux niveaux à $J = 1/2$ et $3/2$, alors que les niveaux s ($L = 0$) ne sont pas liés par une interaction spin-orbite (fig. 15).

3.10. ATOME POLYÉLECTRONIQUE DANS LE CHAMP MAGNÉTIQUE

Les états énergétiques (termes) atomiques considérés plus haut dépendent des nombres quantiques L, S, et J, mais sont indépendants de M_J, c'est-à-dire, le terme est $2J + 1$ fois dégénéré selon J.

*) La règle de Laporte stipule : sont permises les transitions entre termes de parité différente. La parité d'un terme est déterminée par la somme des l_i des électrons individuels $(\sum_i l_i)$. Le terme est pair (g) si la somme $\sum_i l_i$ est paire ; le terme est impair (u), si cette somme est impaire.

**) On dit dans ce cas qu'il y a « éclatement des niveaux » (*N.d.T.*)

Dans le champ magnétique la dégénérescence est levée et l'énergie du terme dépend aussi du nombre quantique de projection du moment total M_J.

Classiquement, l'énergie de l'interaction E_1 du moment magnétique $\vec{\mu}_J$ avec le champ magnétique d'induction $\vec{B}$ est définie comme

$$E_1 = -\vec{\mu}_J\vec{B} = \gamma g\vec{J}\vec{B}. \tag{3.98}$$

Nous nous sommes servis ici de l'expression (3.91) pour $\vec{\mu}_J$. Si, dans un système choisi de coordonnées, le vecteur $\vec{B}$ est dirigé le long de l'axe des z, et que l'on passe dans (3.98), aux opérateurs de mécanique quantique, on obtient l'hamiltonien correspondant

$$\mathbf{H} = \gamma g\vec{\mathbf{J}}\vec{\mathbf{B}} = \gamma g\mathbf{J}_z\vec{B}, \tag{3.99}$$

car l'opérateur induction magnétique $\vec{\mathbf{B}} = \vec{B}$.

En tenant compte de l'interaction spin-orbite (3.71) et de l'interaction avec le champ magnétique (3.99), l'hamiltonien total d'un atome s'écrit sous forme de la somme

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{s\text{-}o} + \mathbf{H}_1, \tag{3.100}$$

$\mathbf{H}$ étant trouvé à l'aide de l'expression (3.2).

Si le champ magnétique est faible (l'énergie de son interaction avec les moments magnétiques orbital et de spin étant inférieure à l'énergie de leur interaction mutuelle), le couplage LS est maintenu. Dans ce cas les valeurs moyennes de l'opérateur $\mathbf{H}_{tot}$ peuvent être trouvées à l'aide de la théorie des perturbations du premier ordre qui conduit à l'expression pour l'énergie d'interaction du moment magnétique $\vec{\mu}_J$ avec le champ $\vec{B}$:

$$E_1 = \gamma g \langle \mathbf{J}_z \rangle B. \tag{3.101}$$

Comme, selon (3.80),

$$\langle J_z \rangle = M_J\hbar, \tag{3.102}$$

on peut récrire (3.101) sous la forme

$$E_1 = \gamma g\hbar B M_J = gM_J B\beta_M. \tag{3.103}$$

PROBLÈME 3.15. Calculer la décomposition du terme ^5D de l'atome de chrome placé dans un champ magnétique d'intensité 1000 G.

L'énergie totale d'un niveau électronique est donnée par

$$E_{tot} = \varepsilon(n) + E_{s\text{-}o}(J) + gM_J B\beta_M. \tag{3.104}$$

Il découle de (3.104) que le champ magnétique lève la dégénérescence selon M_J, la décomposition étant proportionnelle à l'intensité du

champ appliqué. Chaque niveau à nombre quantique J est décomposé par le champ magnétique en $2J + 1$ sous-niveaux.

La figure 16 montre que la prise en compte d'effets de plus en plus fins, lorsque l'hamiltonien initial (3.2) devient de plus en plus compliqué, fait que la décomposition des niveaux atomiques se complique à son tour.

PROBLÈME 3.16. Tracer le diagramme de décomposition de tous les niveaux de l'atome Ti dans le champ magnétique faible.

PROBLÈME 3.17. Combien de bandes observe-t-on sur l'écran pour un faisceau d'atomes Sc ayant traversé un champ magnétique hétérogène faible (expérience de Stern-Gerlach) ?

Fig. 16. Niveaux schématisés de la configuration électronique $(np)^2$ dans l'approximation du couplage LS avec prise en compte des divers effets d'interaction intraatomiques.

3.10.1. Effets Zeeman et Paschen-Back

En plaçant un atome dans un champ magnétique faible, on assiste à l'éclatement de ses niveaux qui est défini, pour chaque niveau, par l'expression (3.104). Cet effet détermine une décomposition supplémentaire des raies spectrales atomiques en champ magnétique, décomposition que l'on appelle *effet Zeeman.*

L'éclatement des niveaux (et, donc, celui des raies spectrales) dépend du nombre quantique de projection du moment magnétique M_J qui peut prendre $2J + 1$ valeurs. L'éclatement des niveaux $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ d'un atome de métal alcalin est schématisé (fig. 17). Cette figure présente également les transitions électroniques permises par les règles de sélection et qui conduisent à dix raies spectrales observées expérimentalement.

PROBLÈME 3.18. Démontrer par calcul que les bandes de la figure 17 ont été attribuées de façon correcte.

Dans le cas particulier où pour un des termes participant aux transitions électroniques le couplage spin-orbite fait défaut et $S = 0$, le facteur de Landé $g = 1$ et, par conséquent, la distance séparant les niveaux éclatés est la même pour tous les termes. C'est ce qu'on appelle *effet Zeeman normal*, lorsque chaque raie se décompose toujours en trois raies (triplet de Zeeman).

Les adjectifs anormal et normal ont été attribués à l'effet Zeeman à l'époque où la notion de spin électronique n'existait pas encore en

mécanique quantique. L'apparition du triplet Zeeman pouvant aussi être expliquée par une définition à l'aide du jeu de nombres quantiques usuels (n, l, m) (ce qui est facile à démontrer), l'effet correspondant a été considéré comme normal. Alors que le cas plus général, mais plus compliqué ($S \neq 0$), a reçu d'abord le nom d'*effet anormal.*

PROBLÈME 3.19. A quelles transitions au sein de l'atome de carbone dans le champ magnétique faible correspondent les effets Zeeman normal et anormal ?

En champs magnétiques intenses, lorsque la valeur de $\beta_M B$ est comparable à l'énergie de couplage spin-orbite, l'interaction du champ magnétique avec les moments magnétiques orbital et de spin de

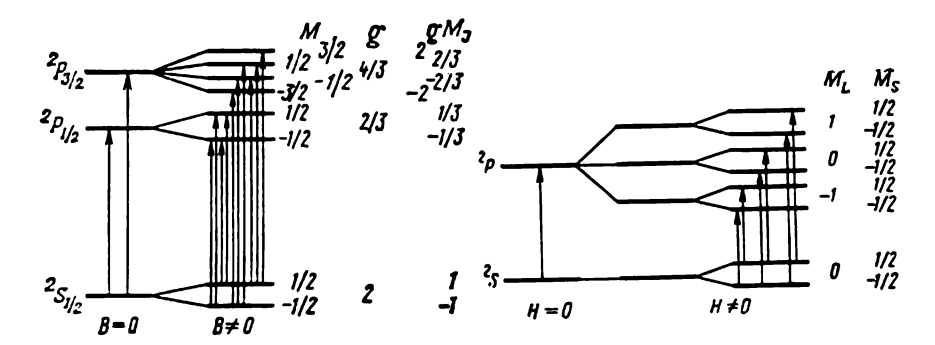


Fig. 17. Séparation des termes et des raies spectrales de l'atome de sodium dans un champ magnétique faible.

Fig. 18. Séparation des raies spectrales de la transition $^2S \rightarrow {}^2P$ dans un champ magnétique fort.

chaque électron devient supérieure à l'interaction mutuelle des moments magnétiques de spin et orbital. Le couplage LS est alors rompu et l'énergie d'interaction avec le champ magnétique est soumise à la relation

$$E_1 = \beta_M B (M_L + 2M_S). \tag{3.105}$$

L'effet de décomposition des raies spectrales dans le champ magnétique intense est dit *effet Paschen-Back*. Dans ce cas à la décomposition dans le champ magnétique selon M_L vient se superposer la séparation multiplète selon M_J. Ainsi, le terme ^2S se décompose en deux niveaux à $M_S = 1/2$ et $M_S = -1/2$. Le terme ^2P donne par décomposition 6 niveaux. Compte tenu de la règle de sélection $\Delta M_S = 0$, on obtient 6 transitions possibles. Spectralement on n'observe que trois raies, car la décomposition des niveaux selon M_S est la même pour tous les M_L (fig. 18).

L'action sur l'atome d'un champ électrique externe produit également un effet de décomposition des raies, dit *effet Stark*.

PROBLÈME 3.20. Calculer l'induction B d'un champ magnétique qui perturbe l'interaction spin-orbite par son interaction avec le moment orbital $M_J = 1/2$; comparer le champ calculé aux champs de Kapitsa maxima que l'on est en mesure d'obtenir aujourd'hui à l'aide d'aimants superconducteurs (~ 100 000 G).

PROBLÈME 3.21. Démontrer que la transition $^1D_2 - {}^1F_3$ fournit trois raies dans un champ magnétique faible.

PROBLÈME 3.22. Démontrer, comment est modifiée l'image spectrale des transitions au sein de l'atome Li, lorsqu'on le fait passer d'un champ magnétique faible dans un champ intense.

La décomposition des raies spectrales sous champs magnétiques externes est un effet général sur lequel est basé le fonctionnement des spectromètres RNM et RPE, importants instruments d'étude des propriétés physico-chimiques des molécules.

3.10.2. Interaction hyperfine

Il existe encore quelques effets pouvant faire partie de l'hamiltonien atomique. Nous avons négligé les dimensions finies du noyau, ainsi que les effets liés à son mouvement. Ces effets corrigent un peu l'énergie. De plus, il y a des effets relativistes liés à l'interaction mutuelle des spins électroniques (couplage spin-spin). On peut également tenir compte de la relation relativiste entre la masse électronique et la vitesse, relation qui n'est significative que pour les électrons internes des atomes lourds.

Si le noyau possède un spin différent de zéro, il y a interaction du moment magnétique de spin du noyau et des moments magnétiques de spin et orbital de l'électron, interaction qui engendre ce qu'on appelle la structure hyperfine des spectres atomiques. Le moment angulaire total $\vec{F}$ d'un atome est la somme du moment total de tous les électrons $\vec{J}$ et du moment nucléaire de spin $\vec{I}$:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}. \qquad (3.106)$$

A titre d'exemple considérons l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Le spin du proton $I = 1/2$ et $J = 1/2$; le nombre quantique F peut donc être égal à 0 ou à 1. La transition $\vec{F} = 1 \rightarrow 0$ fournit la raie 1420 MHz ($\lambda = 21$ cm), l'énergie de transition correspondante étant de $5{,}9 \cdot 10^{-6}$ eV. C'est la célèbre raie que l'hydrogène émet dans l'espace cosmique. La découverte de cette raie par Iwen et Purcell en 1951 marqua la naissance de la radioastronomie. La fréquence de la fission hyperfine de l'état fondamental de l'hydrogène est, probablement, une des constantes physiques les mieux mesurées: 1 420 405 751, 786 ± 0,010 Hz.

CHAPITRE 4

THÉORIE DE LA LIAISON CHIMIQUE DANS LES MOLÉCULES

La mécanique quantique permet une description complète de la structure électronique et des spectres des atomes. Elle fournit également les réponses aux questions essentielles de la théorie de la structure chimique: a) pourquoi les atomes de certains éléments s'associent-ils en molécules, c'est-à-dire, pourquoi certaines molécules sont-elles stables, alors que d'autres ne le sont pas; b) suivant quel ordre les atomes peuvent-ils s'associer, autrement dit, quelle est la structure chimique et spatiale des molécules, quelles sont les propriétés des liaisons chimiques.

L'opérateur hamiltonien d'une molécule à N noyaux et n électrons renferme les termes de l'énergie cinétique des électrons, de l'énergie potentielle d'attraction des électrons par le noyau, ainsi que ceux qui définissent la répulsion entre électrons. On y rajoute de plus un terme qui traduit la répulsion électrostatique des noyaux et leur énergie cinétique:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{1}{M_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 + \sum_{\beta>\alpha}^{N}\sum^{N}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}^{N}\sum_{i}^{n}\frac{Z_\alpha e^2}{R_{i\alpha}} + \sum_{i>j}^{n}\sum^{n}\frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (4.1)$$

où les notations α et β sont associées aux noyaux atomiques et i et j aux électrons.

L'hamiltonien de la molécule (4.1) étant fonction non seulement des coordonnées électroniques, mais aussi des coordonnées nucléaires, la fonction d'onde totale du système doit comporter les coordonnées tant électroniques (r) que nucléaires (R): $\Psi(r, R)$. Cela complique considérablement la recherche mathématique de la fonction d'onde. Dans les calculs pratiques des propriétés moléculaires on a donc tendance à séparer les mouvements nucléaire et électronique.

4.1. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

La forme de l'hamiltonien (4.1) est beaucoup plus complexe que celle de l'hamiltonien atomique (3.2), principalement en raison de la présence du terme de l'énergie cinétique des noyaux. Mais la masse nucléaire est de beaucoup supérieure à celle de l'électron (même la masse du proton, noyau le plus léger, est 1836 fois celle de l'électron) et la vitesse des noyaux est donc petite devant la vitesse de l'électron. C'est pourquoi, en première approximation, le mouvement électronique peut être considéré comme indépendant du mouvement lent des noyaux qui sont alors supposés fixes. En termes de la mécanique quantique une telle approximation équivaut à supposer que la fonction d'onde totale d'une molécule $\Psi(r, R)$ est exprimable sous forme du produit des fonctions électronique $\Psi_E(r, R)$ et nucléaire $\Psi_N(R)$:

$$\Psi(r, R) = \Psi_E(r, R)\,\Psi_N(R). \tag{4.2}$$

Les coordonnées nucléaires R font partie de Ψ_E en tant que paramètres.

Considérons les conditions, pour lesquelles l'hypothèse (4.2) serait valable. Ecrivons l'équation de Schrödinger pour une molécule avec l'hamiltonien (4.1) et la fonction d'onde (4.2):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{1}{M_\alpha}\nabla_\alpha^2-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2+V_{NN}+V_{NE}+\right.$$

$$\left.+V_{EE}\right)\Psi_E(r, R)\,\Psi_N(R)=E\Psi_E(r, R)\,\Psi_N(R), \tag{4.3}$$

où $V_{NN}=\sum_{\beta>\alpha}^{N}\sum^{N}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}$ est l'énergie de répulsion des noyaux;

$V_{NE}=-\sum_{\alpha}^{N}\sum_{i}^{n}\frac{Z_\alpha e^2}{R_{i\alpha}}$ l'énergie d'attraction des électrons par les noyaux;

$V_{EE}=\sum_{i>j}^{n}\sum^{n}\frac{e^2}{r_{ij}}$ l'énergie de répulsion électronique.

Désignons

$$H_E=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2+V_{NE}+V_{EE}+V_{NN}; \tag{4.4}$$

$$H_N=-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{1}{M_\alpha}\nabla_\alpha^2. \tag{4.5}$$

La fonction électronique Ψ_E est définissable comme fonction propre de H_E:

$$H_E \Psi_E = E_E \Psi_E, \tag{4.6}$$

E_E étant l'énergie électronique déterminée par le mouvement de n électrons dans le champ de N noyaux de la molécule, plus l'énergie d'interaction entre noyaux (*potentiel adiabatique*). Etant donné que

$$\begin{aligned} \nabla_\alpha^2 \Psi_E \Psi_N &= \Psi_E \nabla_\alpha^2 \Psi_N + 2\nabla_\alpha \Psi_E \nabla_\alpha \Psi_N + \Psi_N \nabla_\alpha^2 \Psi_E, \\ \nabla_i^2 \Psi_E \Psi_N &= \Psi_N \nabla_i^2 \Psi_E, \end{aligned} \tag{4.7}$$

nous pouvons récrire l'équation (4.3) sous la forme

$$\begin{aligned} \left(-\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha \Psi_E \nabla_\alpha \Psi_N - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{M_\alpha} \Psi_N \nabla_N^2 \Psi_E \right) - \\ - \frac{\hbar^2}{2} \Psi_E \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Psi_N - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Psi_N \sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 \Psi_E + \\ + (V_{NN} + V_{NE} + V_{EE}) \Psi_E \Psi_N = E \Psi_E \Psi_N. \end{aligned} \tag{4.8}$$

En négligeant la première parenthèse,

$$-\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha \Psi_E \nabla_\alpha \Psi_N - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{M_\alpha} \Psi_N \nabla_\alpha^2 \Psi_E = 0 \tag{4.9}$$

et en utilisant les relations (4.4) et (4.6), on obtient

$$-\frac{\hbar^2}{2} \Psi_E \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Psi_N + \Psi_N E_E \Psi_E - E \Psi_E \Psi_N = 0. \tag{4.10}$$

En divisant tous les termes de l'équation (4.10) par Ψ_N et en tenant compte de (4.6), on aboutit à une équation permettant de déterminer Ψ_N:

$$(H_N + E_E) \Psi_N = E \Psi_N. \tag{4.11}$$

La condition (4.9) veut dire que la fonction d'onde électronique Ψ_E doit être une fonction des coordonnées nucléaires R à variation lente telle qu'il est possible de négliger ses première et seconde dérivées suivant ces coordonnées. C'est en 1927 que Born *) et Oppen-

*) Born M. (1882-1970), physicien illustre d'origine allemande, un des créateurs de la mécanique quantique. Prix Nobel de physique, 1954. Membre étranger de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. à partir de 1943. La mécanique quantique lui doit l'interprétation statistique de la fonction d'onde et, ainsi qu'à N. Wiener, la notion d'opérateur.

heimer *) ont démontré pour la première fois que les fonctions d'onde électroniques obéissent normalement à cette règle avec une précision suffisante.

L'approximation (4.2) est d'une grande importance pour la chimie quantique ; on l'appelle *approximation de Born-Oppenheimer* ou *approximation adiabatique*. Dans cette approximation l'énergie totale d'une molécule représente la somme de l'énergie électronique calculée en posant fixe la configuration nucléaire et de l'énergie de vibration-rotation des noyaux:

$$E = E_E + T_N. \tag{4.12}$$

Pour les états électroniques fondamentaux des molécules les calculs conduits selon l'approximation de Born-Oppenheimer permettent une détermination de l'énergie totale qui n'est entachée que d'erreurs insignifiantes, sauf certains cas particuliers (voir le paragraphe 6.5). Dans le cas des états électroniques excités les corrections à apporter sont plus considérables, mais, normalement, elles restent quand même négligeables devant les imprécisions dues à la résolution approchée de l'équation électronique de Schrödinger (4.6).

L'approximation de Born-Oppenheimer ne se vérifie pas pour les états électroniques dégénérés ou quasi dégénérés. On peut donc affirmer que les principaux problèmes de la théorie de la structure moléculaire se ramènent le plus souvent à la résolution de l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H}_E \Psi_E = E_E \Psi_E. \tag{4.13}$$

PROBLÈME 4.1. Démontrer que le fait d'introduire un terme de répulsion nucléaire dans l'expression de l'énergie potentielle ne conduit qu'à une variation de l'énergie totale, sans modifier la fonction d'onde électronique.

4.2. MÉTHODE DES LIAISONS DE VALENCE. CALCUL DE LA MOLÉCULE D'HYDROGÈNE PAR LA MÉTHODE DES LIAISONS DE VALENCE

L'approximation de Born-Oppenheimer permet d'utiliser, pour le calcul de la fonction d'onde électronique, un hamiltonien du type (4.4) que l'on peut introduire dans l'intégrale variationnelle (1.48). Ce qu'il faut faire ensuite, c'est déterminer les principes selon lesquels on recherchera la forme de la fonction d'onde et, aussi, comment on procédera à sa construction.

---

*) Oppenheimer R. (1904-1967), physicien américain, spécialiste de la mécanique quantique et de la théorie du noyau atomique. Il a été un des dirigeants des travaux qui devaient aboutir à la création de la bombe A américaine. Destitué de ses emplois en 1953 pour s'être prononcé contre le déploiement des travaux relatifs à la bombe H.

Une des approches les plus efficaces, que l'on a dénommée par la suite *méthode des liaisons de valence*, a été proposée en 1927 par W. Heitler et F. London *) qui ont fait le calcul pour la molécule d'hydrogène. L'idée physique de leur approche est basée sur la supposition que lorsqu'une molécule se forme à partir d'atomes, ces derniers gardent dans une mesure considérable leur configuration électronique, les forces qui les lient étant le résultat d'un échange électronique entre différents atomes par appariement des spins de deux électrons appartenant aux orbitales atomiques. Cela veut dire que la fonction d'onde moléculaire est à construire sur les fonctions d'onde d'atomes individuels et qu'au voisinage des noyaux la fonction d'onde moléculaire doit être très proche de l'orbitale atomique.

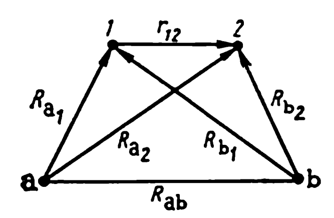


Fig. 19. Notation des distances entre noyaux (*a*, *b*) et entre électrons (*1*, *2*) dans la molécule d'hydrogène.

Considérons le schéma de la méthode en prenant l'exemple de la molécule d'hydrogène. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer l'hamiltonien pour H_2 a la forme

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{a1}} - \frac{e^2}{R_{b2}} - \frac{e^2}{R_{a2}} - \frac{e^2}{R_{b1}}, \quad (4.14)$$

les notations étant celles de la figure 19.

Conformément au principe de la méthode, la fonction d'onde moléculaire est composée des fonctions d'onde atomiques. Pour l'état fondamental et en posant que les deux atomes **a** et **b** de la molécule ne présentent aucune interaction, la fonction d'onde s'écrira

$$\Psi_1 = \varphi_a(1)\,\varphi_b(2), \quad (4.15)$$

où φ est la fonction de l'orbitale atomique $1s$ de l'hydrogène (voir le *Tableau 4*). Par suite de l'indiscernabilité des électrons, on peut écrire de manière équivalente

$$\Psi_2 = \varphi_a(2)\,\varphi_b(1). \quad (4.16)$$

*) Heitler W. (né en 1904), physicien allemand. Connu par ses travaux relatifs à la théorie de la liaison chimique. Ces derniers temps il a travaillé dans le domaine de la théorie quantique de la radiation et du rayonnement cosmique.

London F. (1900-1954), physicien allemand, auteur d'une série de travaux fondamentaux sur la théorie de la liaison chimique, la théorie des forces intermoléculaires et la superconductivité. On lui doit l'idée de valence de spin.

Heitler et London se sont servis de la combinaison linéaire des fonctions Ψ_1 et Ψ_2 en tant que fonction d'essai pour le calcul de la molécule d'hydrogène:

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 = c_1\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + c_2\varphi_a(2)\,\varphi_b(1). \tag{4.17}$$

La forme de la fonction d'essai (4.17) rend possible l'application de la méthode variationnelle de Ritz pour calculer l'énergie moléculaire, ainsi que les coefficients c_1 et c_2. Le système d'équations (1.61) se présente dans notre cas comme suit:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0; \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) &= 0, \end{aligned} \tag{4.18}$$

où

$$H_{11} = H_{22} = \int\int \varphi_a(1)\varphi_b(2)\,\mathbf{H}\varphi_a(1)\varphi_b(2)\,d\tau_1 d\tau_2; \tag{4.19}$$

$$H_{12} = H_{21} = \int\int \varphi_a(1)\varphi_b(2)\mathbf{H}\varphi_a(2)\varphi_b(1)\,d\tau_1 d\tau_2; \tag{4.20}$$

$$S_{11} = S_{22} = \int\int \varphi_a(1)\varphi_b(2)\varphi_a(1)\varphi_b(2)\,d\tau_1 d\tau_2 = 1; \tag{4.21}$$

$$S_{12} = S_{21} = \int\int \varphi_a(1)\varphi_b(2)\varphi_a(2)\varphi_b(1)\,d\tau_1 d\tau_2 = S_{ab}^2. \tag{4.22}$$

Notons que $H_{12} = H_{21}$, l'opérateur hamiltonien étant hermitien; S_{ab} est l'intégrale de recouvrement des fonctions φ_a et φ_b:

$$S_{ab} = \int \varphi_a(1)\,\varphi_b(1)\,d\tau_1. \tag{4.23}$$

L'équation séculaire (1.63), compte tenu des expressions (4.19) à (4.22), devient suffisamment simple:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{ab}^2 \\ H_{12} - ES_{ab}^2 & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0, \tag{4.24}$$

$$H_{11} - E = \pm(H_{12} - ES_{ab}^2). \tag{4.25}$$

La résolution de (4.25) conduit à deux expressions de l'énergie:

$$E_S = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{ab}^2}; \tag{4.26}$$

$$E_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{ab}^2}. \tag{4.27}$$

Les calculs montrent que $E_S < E_A$ et, donc, E_S est l'énergie de l'état fondamental de la molécule d'hydrogène et E_A est l'énergie du premier état électronique excité (le sens des symboles S et A sera éclairci par la suite).

Procédons maintenant au calcul des coefficients c_1 et c_2 de (4.18) pour E_S et E_A. Pour E_S on a

$$c_1(H_{11}-E_S)+c_2(H_{12}-E_S S^2_{ab})=0;$$
$$c_1(H_{12}-E_S S^2_{ab})+c_2(H_{11}-E_S)=0, \tag{4.28}$$

ou, en prenant en considération (4.26),

$$\frac{c_1}{c_2}=\frac{-H_{12}+E_S S^2_{ab}}{H_{11}-E_S}=\frac{H_{11}S^2_{ab}-H_{12}}{H_{11}S^2_{ab}-H_{12}}=1. \tag{4.29}$$

Nous avons donc obtenu le rapport des coefficients et non leurs valeurs numériques. C'est ce qu'on observe usuellement en résolvant un système d'équations homogènes (1.61) ; les valeurs numériques des coefficients sont trouvées en utilisant la normalité de la fonction d'onde totale :

$$c_1^2\int\int[\varphi_a(1)\varphi_b(2)+\varphi_a(2)\varphi_b(1)]^2 d\tau_1 d\tau_2=$$
$$=c_1^2\int\int[\varphi_a^2(1)\varphi_b^2(2)+2\varphi_a(1)\varphi_b(2)\varphi_a(2)\varphi_b(1)+$$
$$+\varphi_a^2(2)\varphi_b^2(1)]d\tau_1 d\tau_2=c_1^2(2+2S^2_{ab})=1; \tag{4.30}$$

$$c_1=c_2=\frac{1}{\sqrt{2+2S^2_{ab}}}. \tag{4.31}$$

Finalement, la fonction de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène a la forme

$$\Psi_S=\frac{1}{\sqrt{2+2S^2_{ab}}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2)+\varphi_a(2)\varphi_b(1)]. \tag{4.32}$$

La fonction d'onde de l'état excité est obtenue de façon analogue :

$$\varphi_A=\frac{1}{\sqrt{2-2S^2_{ab}}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2)-\varphi_a(2)\varphi_b(1)]. \tag{4.33}$$

On comprend maintenant la signification des symboles S et A qui indiquent que les fonctions (4.32) et (4.33) sont respectivement symétriques et antisymétriques par rapport à la permutation des coordonnées électroniques.

Pour construire les spin-orbitales correspondant aux fonctions Ψ_S et Ψ_A, il faut multiplier ces dernières par les fonctions de spin de symétrie telle que le produit de la fonction spatiale par la fonction de spin soit antisymétrique par rapport à la permutation des coordonnées électroniques. La fonction Ψ_S est donc à multiplier par la fonction de spin antisymétrique et la fonction Ψ_A, par la fonction de spin symétrique. Au paragraphe 3.2.1. nous avons déjà examiné les fonctions de spin possibles d'un système diélectronique. Ces résultats sont également valables pour la molécule d'hydrogène. La

forme définitive des spin-orbitales des états fondamental et excité de la molécule d'hydrogène est, dans la méthode de Heitler-London, la suivante:

$$^1\Psi = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}^2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]; \quad (4.34)$$

$$^3\Psi = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}^2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \times \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right. . \quad (4.35)$$

L'état fondamental est singulet et l'état excité est triplet. Pour l'état triplet il existe trois fonctions de spin et respectivement trois spin-orbitales qui répondent toutes à une même énergie.

Calculons maintenant l'énergie des états fondamental et excité de la molécule d'hydrogène, en utilisant la forme explicite des fonctions Ψ_S et Ψ_A. Pour le faire, il est nécessaire de calculer les éléments de matrice H_{11} et H_{12}. L'hamiltonien de la molécule d'hydrogène peut être représenté sous forme de la somme

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_a(1) + \mathbf{H}_b(2) + \mathbf{H}_{ab}; \quad (4.36)$$

$$\mathbf{H}_a(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{R_{a1}}; \quad \mathbf{H}_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{R_{b2}}; \quad (4.37)$$

$$\mathbf{H}_{ab} = -\frac{e^2}{R_{a2}} - \frac{e^2}{R_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}}. \quad (4.38)$$

Les fonctions φ_a et φ_b correspondent aux orbitales atomiques 1s de l'hydrogène et sont fonctions propres des opérateurs $\mathbf{H}_a$ et $\mathbf{H}_b$, c'est-à-dire

$$\mathbf{H}(1)\varphi_a(1) = E_H \varphi_a(1), \quad (4.39)$$

où E_H est l'énergie d'un atome d'hydrogène isolé.

Calculons H_{11}:

$$H_{11} = \int\int \varphi_a(1)\varphi_b(2)[\mathbf{H}_a(1) + \mathbf{H}_b(2) + \mathbf{H}_{ab}]\varphi_a(1)\varphi_b(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 =$$

$$= \int\int \varphi_a(1)\varphi_b(2)\mathbf{H}_{ab}\varphi_a(1)\varphi_b(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 +$$

$$+ \int \varphi_a(1)\mathbf{H}_a(1)\varphi_a(1)\,d\tau_1 \int \varphi_b^2(2)\,d\tau_2 +$$

$$+ \int \varphi_b(2)\mathbf{H}_b(2)\varphi_b(2)\,d\tau_2 \int \varphi_a^2(1)\,d\tau_1 = J + 2E_H, \quad (4.40)$$

J étant une intégrale coulombienne définie comme

$$J = \int\int \varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\,\mathbf{H}_{ab}\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\,d\tau_1\,d\tau_2. \qquad (4.41)$$

De manière analogue on peut évaluer l'élément de matrice H_{12}, où

$$\int\int \varphi_a(2)\,\varphi_b(1)\,\mathbf{H}_a(1)\,\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 =$$

$$= \int \varphi_a(2)\,\varphi_b(2)\,d\tau_2 \int \varphi_b(1)\,\mathbf{H}_a(1)\,\varphi_a(1)\,d\tau_1 = E_H S_{ab}^2. \qquad (4.42)$$

En définissant l'intégrale d'échange K comme

$$K = \int\int \varphi_a(2)\,\varphi_b(1)\,\mathbf{H}_{ab}\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\,d\tau_1\,d\tau_2, \qquad (4.43)$$

on obtient

$$H_{12} = K - 2E_H S_{ab}^2. \qquad (4.44)$$

En portant (4.40) et (4.44) dans les expressions des énergies (4.26) et (4.27), on a

$$E_S = 2E_H + \frac{J+K}{1+S_{ab}^2}; \qquad (4.45)$$

$$E_A = 2E_H + \frac{J-K}{1-S_{ab}^2}. \qquad (4.46)$$

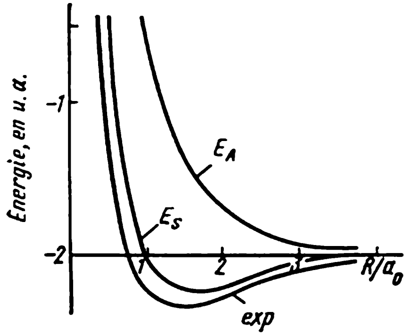


Fig. 20. Courbes d'énergie totale pour les différents états de la molécule d'hydrogène.

La dépendance des énergies E_S et E_A de la distance internucléaire R_{ab} pour la molécule H_2 est montrée sur la figure 20. Dans le *Tableau 9* on trouve les valeurs numériques des intégrales J et K, ainsi que les énergies E_S et E_A en fonction de la distance internucléaire R_{ab}.

La méthode de Heitler-London prédit que la courbe d'énergie qui correspond à l'état singulet présente un minimum, tandis que l'état triplet répond à une répulsion entre les atomes d'hydrogène. La molécule d'hydrogène est donc inexistante dans l'état triplet et stable dans l'état singulet $^1\Psi$.

Le minimum énergétique de la courbe $E_S(R_{ab})$ est atteint pour $R_{ab} = 0{,}869$ Å. La valeur expérimentale de la distance d'équilibre dans la molécule d'hydrogène $R_{ab} = 0{,}74$ Å présente une concordance suffisante avec la valeur calculée. Mais l'énergie de liaison

Tableau 9

Valeurs des intégrales J, K et des énergies des états fondamental (E_S) et excité (E_A) de la molécule d'hydrogène dans la méthode de Heitler-London

R_{ab}/a_0	J, eV	K, eV	E_S, eV	E_A, eV
0	∞	∞	∞	∞
0,5	22,1067	18,0919	—6,2978	24,4604
1,0	2,6067	—2,4407	—27,1147	—8,0324
1,5	—0,2830	—4,3985	—30,2779	—18,5286
2,0	—0,5211	—3,2693	—30,0303	—23,0210
2,5	—0,3456	—1,9795	—29,1310	—25,1420
3,0	—0,1891	—0,9877	—28,3447	—26,1923
4,0	—0,0449	—0,2762	—27,5201	—26,9705

(profondeur du minimum) s'avère égale à 3,14 eV, ce qui est de loin inférieur à la valeur expérimentale de l'énergie de liaison dans la molécule, égale à 4,747 eV.

PROBLÈME 4.2. Construire la fonction d'onde d'état fondamental des molécules N_2 et LiH selon la méthode des liaisons de valence.

4.2.1. Calcul plus précis de la molécule d'hydrogène par la méthode des liaisons de valence

Les précisions ultérieures de la fonction d'onde de la molécule d'hydrogène partaient d'idées physiques simples. Lorsque deux atomes d'hydrogène se rapprochent l'un de l'autre, leurs électrons sont simultanément attirés par deux noyaux et leurs orbitales se resserrent. Le resserrement des orbitales est pris en compte en faisant varier les exposants des fonctions exponentielles associées aux OA φ_a et φ_b. Pour l'atome H_a isolé $\varphi_a = Ce^{-r_a}$, alors que pour l'atome H faisant partie de la molécule H_2 on peut utiliser la fonction $\varphi_a = Ce^{-\alpha r_a}$, où α est un paramètre variationnel qui est choisi en partant de la condition de minimum de l'énergie totale de la molécule. La fonction atomique de l'atome H_b est trouvée de manière analogue. La fonction d'onde totale est construite de la même manière que dans la méthode de Heitler-London. Alors, ayant fait des calculs analogues, on trouve que les énergies E_S et E_A dépendent du paramètre α. Pour l'état fondamental de H_2 ce paramètre est déduit de la condition de minimum de E_S:

$$\frac{\partial E_S(\alpha)}{\partial \alpha} = 0.$$

Cette précision a été proposée pour la première fois par Wang en 1928. Ses calculs ne concernaient que la position d'équilibre. Rosen, en 1931, a généralisé ces calculs les rendant applicables à toute distance internucléaire. La figure 21 présente la courbe trouvée par Rosen pour α en fonction de R_{ab}.

A petites distances, lorsque deux noyaux H fusionnent en formant un atome He, l'exponentielle α doit s'approcher de l'exponentielle de Slater de l'atome He. Lorsque $R_{ab} \to \infty$, l'exponentielle tend vers celle de l'atome d'hydrogène isolé: $\alpha \to 1$. Pour la distance internucléaire d'équilibre ($R_{ab} = 0{,}743$ Å) $\alpha = 1{,}166$, l'énergie de liaison étant de 3,76 eV, ce qui est beaucoup plus précis que la valeur calculée précédemment (3,14 eV). Un atome se trouvant au voisinage d'un autre atome, le polarise, ce qui fait que l'orbitale atomique n'est plus symétrique par rapport au noyau. Cet effet peut être introduit dans l'OA en remplaçant l'OA sphériquement symétrique par une orbitale polarisée de forme

$$\varphi_a = \lambda_1 e^{-\alpha r_a} + \lambda_2 x e^{-\alpha r_a}, \tag{4.47}$$

où l'axe des x est dirigé de l'atome a vers l'atome b. La forme de la fonction φ_b est analogue. Les paramètres λ_1, λ_2, ainsi qu'α, sont déterminés grâce à la condition de minimum énergétique. Les calculs effectués avec la fonction (4.47) donnent une énergie de liaison de 4,02 eV.

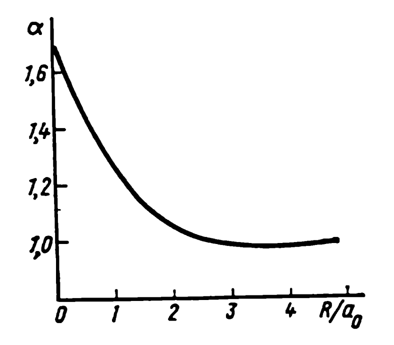


Fig. 21. Constante d'écran α en fonction de la distance internucléaire pour la fonction d'onde de Wang dans la molécule d'hydrogène.

Lors du rapprochement des atomes les deux électrons peuvent se retrouver à proximité d'un même noyau. La fonction d'onde du système aura alors la forme

$$\varphi_{ion} = \varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2), \tag{4.48}$$

où

$$\varphi_a = Ce^{-\alpha_1 r_a}; \quad \varphi_b = Ce^{-\alpha_1 r_b}. \tag{4.49}$$

Si l'on désigne la fonction précédemment considérée, qui présente un caractère purement covalent, par Ψ_{cov}, la fonction d'onde totale prend la forme (Weinbaum, 1933)

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda_3 \Psi_{ion}.$$

L'énergie calculée avec cette fonction d'onde dépend de λ_1, λ_2, λ_3, α, α_1 et R_{ab}. Les calculs conduisent à $\lambda_3 = 1/4$. Cela témoigne du fait que pour la distance d'équilibre la contribution du caractère ionique de la liaison est considérablement inférieure à celle du caractère covalent. La courbe représentant λ_3 en fonction de R_{ab} est donnée sur la figure 22.

James et Coolidge ont démontré (1933) que si l'on n'introduit pas, dans la fonction d'onde, le terme r_{12}^n, la meilleure valeur de l'énergie de liaison ne peut dépasser 4.27 eV. Ils ont proposé, pour la molécule H_2, une fonction d'onde d'essai sous forme de la série

$$\Psi(1, 2) = \sum_{i, j, k, l, n} c_{ijkln} (\xi_1^i \eta_1^j \xi_2^k \eta_2^l + \xi_1^k \eta_1^l \xi_2^i \eta_2^j) \exp[-\alpha(\xi_1 + \xi_2) r_{12}^n], \quad (4.50)$$

où ξ et η sont les coordonnées elliptiques des électrons *). En utilisant la fonction à 13 termes de cette série, James et Coolidge ont obtenu une énergie de liaison qui ne différait de la valeur expérimentale que de 0,05 eV. Pour rendre la fonction d'onde encore plus proche de la réalité, on est obligé de prendre en considération un nombre encore plus grand de termes dans le développement de la fonction selon les puissances de r_{12}. Les meilleurs calculs des molécules H_2 ont été réalisés par Kolos **) et Roothaan ***) en 1960 et par Kolos et Wolniewicz en 1965, avec des fonctions respectivement à 50 et à 100 termes, du type (4.50). L'énergie théorique de dissociation de la molécule H_2 ($D_{\text{théor}}$ = 36 117,4 cm^{-1}) qu'ils ont ainsi trouvée s'est même révélée inférieure à la valeur expérimentale la plus précise

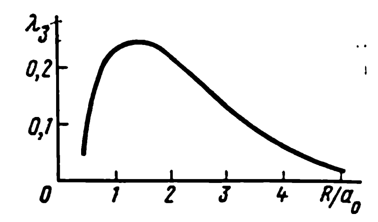


Fig. 22. λ_3 en fonction de R pour la molécule d'hydrogène.

*) $\xi_1 = \frac{R_{a1} + R_{b1}}{R_{ab}}$; $\xi_2 = \frac{R_{a2} + R_{b2}}{R_{ab}}$;

$\eta_1 = \frac{R_{a1} - R_{b1}}{R_{ab}}$; $\eta_2 = \frac{R_{a2} - R_{b2}}{R_{ab}}$.

Pour les notations R_{a1}, R_{a2}, etc., voir la figure 19.

**) Kolos W. (né en 1936), physicien-théoricien polonais, s'intéresse principalement à la théorie de la liaison chimique et aux méthodes de calcul des molécules diatomiques.

***) Roothaan C.C.J. (né en 1928), physicien américain, élève de R. Mulliken. Il a eu, le premier, l'idée d'utiliser, dans la méthode de Hartree-Fock, une combinaison linéaire des orbitales atomiques pour développer les orbitales moléculaires; il a ainsi obtenu les équations qui portent son nom et qui servent de base à toutes les méthodes non empiriques et semi-empiriques d'orbitales moléculaires.

$D_{exp} = 36\,113 \pm 0{,}3$ cm^{-1}. Cette divergence entre la théorie et l'expérience, contredisant le principe variationnel (paragraphe 1.3), a demeuré inexpliquée durant plusieurs années. Elle a même provoqué des doutes sur l'adéquation de toute la théorie quantique ou donné lieu à des hypothèses sur un nouvel effet jusqu'alors inconnu et dont l'hamiltonien de la molécule H_2 devrait tenir compte. Mais la clef du mystère s'est avérée bien banale. Herzberg *) a exécuté, en 1969, des mesures extrêmement laborieuses, mais très précises, d'où il découlait que l'erreur des anciennes mesures de l'énergie de dissociation avait été beaucoup plus considérable que l'on ne croyait. La nouvelle valeur de l'énergie de dissociation déterminée par Herzberg était comprise entre 36 118,3 et 36 116,3 cm^{-1}, la préférence allant à la plus grande valeur. La concordance avec les calculs théoriques était parfaite.

La méthode des liaisons de valence est également applicable au calcul des molécules polyatomiques, mais de tels calculs sont plutôt rares. Dernièrement, une nouvelle approche a fait son apparition: *méthode généralisée de liaisons de valence* qui fait la synthèse de deux méthodes: celle des liaisons de valence et celle des orbitales moléculaires.

4.3. MÉTHODE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

4.3.1. Généralités. Analogie avec la théorie de l'atome polyélectronique

Entre 1927 et 1929, Hund **), Lennard-Jones et Mulliken ***) ont développé l'idée d'une nouvelle approche visant la recherche de la fonction d'onde moléculaire: approche dite *méthode des orbitales moléculaires.*

Si dans la méthode des liaisons de valence la fonction d'onde moléculaire est construite sur la combinaison de fonctions d'onde des atomes formant la molécule, dans la méthode des OM la fonction d'onde totale de la molécule est obtenue à partir des fonctions décrivant le comportement des électrons individuels dans le champ créé par tous les autres électrons et par tous les noyaux atomiques constituant le « cœur » moléculaire. L'idée de départ de la méthode des

*) Herzberg G. (né en 1904): physicien canadien, grand spécialiste de la spectroscopie des molécules et radicaux. Prix Nobel de chimie (1971) pour ces travaux, bien qu'il soit plus connu comme physicien et astrophysicien.

**) Hund F. (né en 1896): physicien allemand, un des créateurs de la méthode des OM. Connu grâce à ses travaux sur la théorie quantique des atomes et molécules, la spectroscopie et l'édification de la classification périodique.

***) Mulliken R. (né en 1896): chimiste américain. Prix Nobel de chimie 1966. Un des auteurs de la méthode des OM. Auteur de travaux fondamentaux relatifs à la théorie de la symétrie des molécules et aux spectres moléculaires.

orbitales moléculaires rejoint donc la conception des orbitales atomiques, mais, à la différence de ces dernières, une orbitale moléculaire possède plusieurs centres. Cette analogie permet de reporter dans la théorie des OM toutes les règles principales de la théorie et des techniques relatives à l'atome polyélectronique.

Tout comme une orbitale atomique, l'orbitale moléculaire est une fonction monoélectronique (qui ne dépend explicitement que des coordonnées d'un seul électron) incluant une composante spatiale et une composante de spin (*spin-orbitale*):

$$\varphi(\vec{r}_1, s_{z_1}) = \varphi(\vec{r}_1)\, s_{z_1}. \qquad (4.51)$$

Chaque orbitale moléculaire est caractérisée par sa propre énergie et, en conformité avec le principe d'édification, tous les électrons de la molécule sont disposés par paires (deux fonctions de spin, α et β, répondant à une fonction spatiale) sur les orbitales moléculaires, les peuplant dans l'ordre d'accroissement de l'énergie.

La fonction d'onde totale d'une molécule à $2n$ électrons peuplant par deux n orbitales moléculaires est définie par le déterminant de Slater

$$\Psi = [(2n)!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1)\alpha & \varphi_1(\vec{r}_2)\alpha & \dots & \varphi_1(\vec{r}_n)\alpha \\ \varphi_1(\vec{r}_1)\beta & \varphi_1(\vec{r}_2)\beta & \dots & \varphi_1(\vec{r}_n)\beta \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(\vec{r}_1)\beta & \varphi_n(\vec{r}_2)\beta & \dots & \varphi_n(\vec{r}_n)\beta \end{vmatrix}, \qquad (4.52)$$

qui tient compte de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à la permutation de toute paire électronique.

L'énergie totale d'une molécule décrite par la fonction d'onde (4.52) est donnée par la relation usuelle

$$E = \langle \Psi \mid \mathbf{H} \mid \Psi \rangle,$$

où l'hamiltonien moléculaire est pris dans l'approximation de Born-Oppenheimer sous la forme (4.4). Comme cela a été démontré plus haut (3.47), l'énergie totale d'un système électronique à fonction d'onde (4.52) peut s'écrire

$$E = 2\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i - \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^{n} \sum_{j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha>\beta}^{N} \sum^{N} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}. \qquad (4.53)$$

PROBLÈME 4.3. Soit Ψ de (4.52) une fonction d'onde de Hartree-Fock pour une couche moléculaire fermée. Déduire l'expression (4.53) pour l'énergie totale de la molécule.

Le dernier terme de (4.53), absent dans l'expression de l'énergie totale de l'atome (3.35) et (3.47) décrit l'énergie électrostatique de répulsion des noyaux atomiques à charge positive.

L'outillage mathématique de la théorie de l'atome polyélectronique est ainsi facilement applicable au cas moléculaire dans l'approximation d'orbitales moléculaires et l'objectif principal poursuivi par la méthode des OM consisterait donc à trouver les fonctions spatiales des orbitales moléculaires φ_i qui sont ensuite utilisées pour établir l'expression (4.53).

4.3.2. Approximation de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO MO*))

En principe, les fonctions monoélectroniques d'orbitales moléculaires peuvent être trouvées à l'aide de la méthode de Hartree-Fock, comme cela se fait pour l'atome: leurs valeurs numériques seront alors tabulées. Ce traitement conduit aux meilleures valeurs possibles des fonctions d'onde moléculaires et on l'applique à certaines molécules diatomiques. Le défaut de cette technique, outre l'absence d'une solution analytique, consiste à présenter des difficultés mathématiques considérables qui sont partiellement levées, dans le cas des atomes, grâce à la symétrie centrale de ces systèmes.

Les considérations relatives à la symétrie ont aussi une grande importance dans le cas des molécules, étant donné qu'une orbitale moléculaire est caractérisée par les mêmes éléments de symétrie que la molécule entière (configuration de ses noyaux atomiques). Mais ces considérations ne font que limiter, sans la définir complètement, la forme des fonctions d'onde d'orbitales moléculaires. Parmi les approximations applicables à la construction d'une OM c'est la méthode LCAO qui est la meilleure, sans être toutefois la seule possible. Dans cette approximation chaque orbitale moléculaire est exprimée de façon approchée par une combinaison linéaire des orbitales des atomes formant la molécule, c'est-à-dire

$$\varphi = \sum_{\mu=1}^{N} c_\mu \chi_\mu. \tag{4.54}$$

La forme de l'équation (4.54) présente deux atouts essentiels. Premièrement, le comportement et la fonction d'onde d'un électron « parcourant » une orbitale moléculaire devraient « coïncider », lorsqu'il se trouve au voisinage du noyau atomique μ, avec les caractéristiques correspondantes observées dans l'atome seul. Cette exigence est bien assurée par le développement de (4.54). Secondement, la forme de l'équation (4.54) consiste en ce qu'elle permet d'utiliser la méthode variationnelle de Ritz (voir le paragraphe 1.4) pour trouver les coefficients c_μ inconnus.

L'approximation LCAO utilisée pour chercher la forme de l'orbitale moléculaire φ_i et la représentation de la fonction d'onde moléculaire totale sous forme d'un déterminant de Slater (4.52) condui-

*) Sigle anglais couramment utilisé en français (*N.d.T.*)

sent, dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock avec utilisation de l'hamiltonien (4.4), aux équations que Roothaan a été le premier à obtenir en 1951. Ces équations constituent une approximation des équations de Hartree-Fock et sont la base de presque toutes les méthodes modernes non empiriques de calcul des systèmes moléculaires complexes. Elles servent également de point de départ pour le développement de la plupart des théories semi-empiriques de la méthode des orbitales moléculaires.

4.3.3. Equations de Roothaan

Soit un système à couche fermée, l'orbitale moléculaire étant représentée comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) (4.54). Les fonctions d'OA sont choisies selon l'un des procédés décrits dans 3.4.3. Les coefficients de développement $c_{i\mu}$ sont à déduire de la condition de minimum de l'énergie moléculaire totale (4.53), compte tenu de l'orthonormalité de toutes les OM φ_i. Par des raisonnements tout à fait analogues à ceux que l'on fait en déduisant les équations de Hartree et en appliquant la méthode variationnelle de Ritz, on aboutit aux équations de Roothaan

$$\sum_{\nu=1}^{N} c_{i\mu}(F_{\mu\nu}-\varepsilon S_{\mu\nu})=0; \quad \mu=1,\ 2,\ \ldots,\ N, \tag{4.55}$$

où les éléments matriciels sont notés:

$$F_{\mu\nu}=H_{\mu\nu}+\sum_{j}^{\text{occ.}}\sum_{\lambda}\sum_{\sigma} c_{j\lambda}c_{j\sigma}[2(\mu\nu|\lambda\sigma)-(\mu\lambda|\nu\sigma)]; \tag{4.56}$$

$$S_{\mu\nu}=\int \chi_\mu(1)\chi_\nu(1)\,d\tau_1; \tag{4.57}$$

$$H_{\mu\nu}=\int \chi_\mu(1)\,\mathrm{H}_1^{\text{core}}\chi_\nu(1)\,d\tau_1\,^{*}); \tag{4.58}$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)=\int\int \chi_\mu(1)\chi_\nu(1)\,r_{12}^{-1}\chi_\lambda(2)\chi_\sigma(2)\,d\tau_1\,d\tau. \tag{4.59}$$

La matrice $S_{\mu\nu}$ est dite matrice des intégrales de recouvrement, car ses éléments correspondants traduisent le taux de recouvrement des OA χ_μ et χ_ν; $(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma)$ sont des intégrales d'interaction.

PROBLÈME 4.4. Déduire les équations de Roothaan (4.55) de l'expression de l'énergie totale (4.53) en se servant du principe variationnel de Ritz.

Les équations (4.55) sont analogues aux équations (1.61) de la méthode de Ritz, mais dans ce premier cas les éléments matriciels

*) $\mathrm{H}_i^{\text{core}}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}$, opérateur de « cœur ».

$F_{\mu\nu}$ dépendent des coefficients $c_{j\lambda}$. Les équations de Roothaan (4.55) sont donc des équations homogènes non linéaires par rapport aux inconnues $c_{j\lambda}$. Introduisons la notation

$$P_{\lambda\sigma}=2\sum_{j=1}^{\text{occ.}} c_{j\lambda}c_{j\sigma}, \tag{4.60}$$

où la sommation s'étend à toutes les orbitales moléculaires occupées par les électrons. $P_{\lambda\sigma}$ est appelé *matrice d'ordre de liaisons* entre les OA χ_λ et χ_σ. Récrivons la matrice $F_{\mu\nu}$ sous la forme

$$F_{\mu\nu}=H_{\mu\nu}+\sum_{\lambda}\sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\lambda\sigma)-\frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)\right]. \tag{4.61}$$

Le système d'équations homogènes non linéaires (4.55) peut être ramené à un système d'équations homogènes linéaires à l'aide de la procédure d'autocohérence.

Le schéma général de cette technique est le suivant : on définit les coefficients initiaux $c_{i\mu}^{(0)}$, à l'aide desquels on calcule $F_{\mu\nu}^{(0)}$. Considérant, qu'à cette étape $F_{\mu\nu}^{(0)}$ est indépendant de $c_{i\mu}$, on obtient le système d'équations

$$\sum_{\nu=1}^{N} c_{i\mu}(F_{\mu\nu}^{(0)}-\varepsilon S_{\mu\nu})=0, \quad \mu=1,\ 2,\ \ldots,\ N, \tag{4.62}$$

qui est linéaire et homogène. Le système (4.62) a des solutions non triviales, lorsque son déterminant est nul :

$$|F_{\mu\nu}^{(0)}-\varepsilon S_{\mu\nu}|=0. \tag{4.63}$$

On tire de l'équation (4.63) les racines $\varepsilon_i^{(0)}$. En portant $\varepsilon_i^{(0)}$ dans (4.62), on calcule les coefficients $c_{i\mu}^{(1)}$. Ensuite les $c_{i\mu}^{(1)}$ trouvés sont de nouveau substitués dans $F_{\mu\nu}$ pour calculer $\varepsilon_i^{(1)}$ et $c_{i\mu}^{(2)}$ et ainsi de suite. Le procédé est répété jusqu'à ce que l'énergie totale (4.53) ou la matrice d'ordre de liaisons (4.60) ne coïncide, pour deux itérations consécutives, avec la précision préfixée, c'est-à-dire

$$E^{(i)}-E^{(i-1)}\leqslant\Delta_1 \tag{4.64}$$

ou

$$P_{\mu\nu}^{(i)}-P_{\mu\nu}^{i-1}\leqslant\Delta_2 \tag{4.65}$$

pour tous les μ et ν.

Le nombre de valeurs propres de ε_i et celui de fonctions propres φ_i qui leur correspondent est égal à l'ordre du déterminant (4.63) ou, autrement dit, au nombre de fonctions de base N dans le développement LCAO (4.54).

Le déterminant de Slater (4.52) qui définit la fonction d'onde totale du système est construit sur n ($n = N/2$) orbitales moléculai-

res occupées par électrons. La minimisation de l'énergie totale de la molécule ne s'étend qu'aux OM occupées et, étant donné que les éléments matriciels $F_{\mu\nu}$ ne sont fonction que de $P_{\lambda\sigma}$ et que l'ordre de liaison n'est calculé qu'avec les fonctions d'onde des orbitales liantes, les orbitales occupées sont les seules à pouvoir être considérées comme physiquement certaines. Les OM vacantes tirées des équations de Roothaan ne participent pas à la minimisation de l'énergie totale du système et leur correspondance à des niveaux énergétiques vrais de la molécule n'est pas tout à fait certaine. De tels niveaux sont dits *virtuels*.

Comme cela découle du principe variationnel, les solutions obtenues pour les orbitales moléculaires sont d'autant plus précises que la base du développement des OM selon les OA (4.54) est plus proche du lot complet (autrement dit, que le nombre N de fonctions de base est plus élevé). C'est pourquoi, dans les calculs les plus précis, on a tendance à augmenter la base. Mais cette tendance se heurte à des restrictions notables. Pour effectuer les calculs d'après le schéma de Roothaan, il faut calculer tout d'abord tous les termes qui composent les éléments matriciels $F_{\mu\nu}$. La principale difficulté qui détermine le temps de calcul sur ordinateur (et, donc, le coût du calcul) est liée au calcul des intégrales $(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$. Le nombre ($p$) des intégrales monoélectroniques du type $S_{\mu\nu}$ et $H_{\mu\nu}$ est lié à la taille de la base N par la relation $p = \frac{1}{2} N (N + 1)$, alors que celui des intégrales diélectroniques du type $(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$ est donné par

$$q = \frac{1}{2} p (p + 1),$$

le nombre total des intégrales étant donc estimé selon la formule

$$p + q = \frac{N}{4} (N + 1) \left[\frac{N}{2} (N + 1) + 1 \right] \sim \frac{N^4}{8}. \qquad (4.66)$$

Ainsi, le nombre d'intégrales croît fortement avec la taille de la base de développement N. Le *Tableau 10* regroupe les nombres d'intégrales à calculer dans la méthode des OM appliquée à quelques molécules, en utilisant la base minimale (voir 4.3.5).

Les orbitales χ_μ, χ_ν, χ_λ, χ_σ peuvent appartenir à des atomes différents de la molécule, c'est-à-dire, avoir des centres différents. Un calcul suffisamment rigoureux (avec une précision de 10^{-5}) d'une intégrale à 4 centres comprenant, par exemple, les fonctions $3d$ du phosphore et les fonctions $1s$ de l'hydrogène, demande quelque 17 s en utilisant un ordinateur BESM-6 (1 million d'opérations par seconde). Le calcul d'une molécule à 5 atomes implique le calcul d'un millier de ces intégrales, ce qui équivaut, pour un ordinateur de ce type, à un temps machine de l'ordre de 5 heures.

Tableau 10

Nombre total d'intégrales mono- et diélectroniques en fonction de la base choisie

Molécule	Base		Intégrales monoélectroniques p	Intégrales diélectroniques q	Nombre total $p+q$
	N	type d'orbitales atomiques			
H_2	2	1s	3	6	9
CH_4	9	OA 1s, 2s, 2p du carbone, OA 1s de l'hydrogène	45	1 035	1 080
Benzène C_6H_6	36	OA 1s, 2s, 2p du carbone, OA 1s de l'hydrogène	666	222 111	222 777
NC—C—CN (=C₆H₄=) NC—C—CN Tétracyanoquinodiméthane	84	OA 1s, 2s, 2p du carbone et de l'azote, OA 1s de l'hydrogène	3 570	6 374 235	6 377 805

Ainsi, dans les calculs selon Roothaan, le plus important problème à résoudre consiste à trouver le meilleur compromis entre la taille de la base et le nombre d'intégrales à calculer. Les principales méthodes utilisées pour choisir la base appropriée seront considérées dans 4.3.5.

4.3.4. Equations de Roothaan pour couches ouvertes

Les équations de Hartree-Fock et de Roothaan, présentées plus haut pour les couches fermées, ne sont pas applicables aux systèmes polyélectroniques, dont le spin total n'est pas nul. Il est donc nécessaire de généraliser la théorie de Hartree-Fock en l'étendant aux systèmes à couches électroniques ouvertes : systèmes où il y a des orbitales moléculaires ne renfermant qu'un électron. Supposons que dans un tel système m OM sont occupées par deux électrons et n OM par un seul. En conformité avec la règle de Hund, la multiplicité de la fonction d'onde de l'état fondamental doit être maximale et cette fonction peut donc s'écrire sous la forme du déterminant de Slater ci-dessous :

$$ {}^{n+1}\Psi_1 = |\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_2 \ldots \varphi_m\bar{\varphi}_m\varphi_{m+1}\varphi_{m+2} \ldots \varphi_{m+n}|. \qquad (4.67) $$

La multiplicité de cette fonction est de $n+1$, ce qui veut dire que le nombre d'électrons caractérisés par la fonction de spin α est supérieur de n à celui d'électrons caractérisés par la fonction de spin β.

Les fonctions d'onde de ce type, écrites sous forme d'un seul déterminant de Slater (4.67), présentent un défaut substantiel : les électrons appariés à fonctions de spin différentes (α ou β) sont décrits par une même partie spatiale d'une spin-orbitale (par une seule orbitale moléculaire). Cependant, dans notre cas, le nombre d'électrons α est supérieur à celui d'électrons β ; dans les orbitales moléculaires doublement occupées les électrons à spin α subiront donc une plus grande répulsion de la part des électrons α non appariés que les électrons à spin β. Il faut que cet effet soit pris en considération en prévoyant certains écarts entre les fonctions spatiales des électrons α et β dans les orbitales moléculaires occupées. Prévoir la même partie spatiale pour les électrons α et β revient à imposer une restriction peu justifiée à la fonction d'onde et, par conséquent, à la distribution spatiale des électrons. Pour lever cette restriction, il faut attribuer aux électrons α et β de différentes formes des fonctions spatiales φ_1^α, φ_2^α, ..., φ_{m+n}^α et φ_1^β, φ_2^β, . . ., φ_m^β, où $\varphi_1^\alpha \neq \varphi_1^\beta$; $\varphi_2^\alpha \neq \varphi_2^\beta$, etc. La fonction d'onde totale du système considéré prendra alors la forme

$$^{n+1}\Psi_{11} = |\varphi_1^\alpha\alpha\varphi_1^\beta\beta\varphi_2^\alpha\alpha\varphi_2^\beta\beta \ldots \varphi_m^\alpha\alpha\varphi_m^\beta\beta\varphi_{m+1}^\alpha\alpha\varphi_{m+2}^\alpha\alpha \ldots \varphi_{m+n}^\alpha\alpha| =$$
$$= |\varphi_1^\alpha\overline{\varphi}_1^\beta\varphi_2^\alpha\overline{\varphi}_2^\beta \ldots \varphi_m^\alpha\overline{\varphi}_m^\beta\varphi_{m+1}^\alpha\varphi_{m+2}^\alpha \ldots \varphi_{m+n}^\alpha|. \qquad (4.68)$$

Rappelons qu'ici, pour approcher les OM φ_i^α et φ_i^β on utilise l'approximation LCAO (4.54):

$$\varphi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^{N} c_{i\mu}^\alpha \chi_\mu ; \quad \varphi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^{N} c_{i\mu}^\beta \chi_\mu .$$

La fonction d'onde $^{n+1}\Psi_1$ est un cas particulier de la fonction $^{n+1}\Psi_{11}$; comme il découle du théorème variationnel, l'utilisation de $^{n+1}\Psi_{11}$ doit conduire à l'abaissement de l'énergie totale du système :

$$E = \langle ^{n+1}\Psi_{11}|\mathbf{H}|^{n+1}\Psi_{11}\rangle \leqslant \langle ^{n+1}\Psi_1|\mathbf{H}|^{n+1}\Psi_1\rangle. \qquad (4.69)$$

Dans cette égalité $^{n+1}\Psi_1$ et $^{n+1}\Psi_{11}$ sont posées normalisées. $^{n+1}\Psi_{11}$ est donc une fonction d'onde plus précise que $^{n+1}\Psi_1$. Sans entrer dans le détail, notons que dans le cas général la fonction $^{n+1}\Psi_{11}$ n'est pas une fonction propre de l'opérateur de spin $\mathbf{S}^2$. Mais elle est fonction propre de $\mathbf{S}_z$ avec le nombre propre égal à $n\hbar$. La minimisation de la fonctionnelle (4.69) avec la fonction d'onde $^{n+1}\Psi_{11}$ se fait exactement de la même manière que pour celle avec $^{n+1}\Psi_1$. La méthode basée sur l'utilisation de $^{n+1}\Psi_1$ est dite *méthode de Hartree-Fock limitée* et celle basée sur $^{n+1}\Psi_{11}$ *méthode de Hartree-Fock illimitée.* Sans reprendre la déduction des équations de Roothaan pour les couches ouvertes, nous écrirons les équations définitives qui forment ce qu'on

appelle un système d'équations enchaînées:

$$\begin{aligned} &\sum_{\nu=1}^{N} c_{i\nu}^{\alpha} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \varepsilon^{\alpha} S_{\mu\nu}) = 0 ; \\ &\sum_{\nu=1}^{N} c_{i\nu}^{\beta} (F_{\mu\nu}^{\beta} - \varepsilon^{\beta} S_{\mu\nu}) = 0 ; \end{aligned} \qquad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{4.70}$$

Dans ces équations les éléments de matrice $F_{\mu\nu}^{\alpha}$ et $F_{\mu\nu}^{\beta}$ ont la forme

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha} &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\sigma|\lambda\nu)] ; \\ F_{\mu\nu}^{\beta} &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta} (\mu\sigma|\lambda\nu)], \end{aligned} \tag{4.71}$$

où

$$P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_{i}^{m+n} c_{i\lambda}^{\alpha} c_{i\sigma}^{\alpha} ; \quad P_{\lambda\sigma}^{\beta} = \sum_{i=1}^{n} c_{i\lambda}^{\beta} c_{i\sigma}^{\beta},$$

et les éléments de la matrice densité totale

$$P_{\lambda\sigma} = P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta}. \tag{4.72}$$

De l'expression (4.72) on tire la *matrice densité de spin* :

$$P_{\lambda\sigma}^{\text{spin}} = P_{\lambda\sigma}^{\alpha} - P_{\lambda\sigma}^{\beta}. \tag{4.73}$$

La différence que présentent les équations de Roothaan pour couches ouvertes (4.70) par rapport aux équations pour couches fermées (4.55) consiste en ce que le système (4.70) renferme deux fois plus d'équations ($2N$, N étant la base LCAO) que le système (4.55). On voit donc que le fait de lever la limitation de la fonction d'onde $^{n+1}\Psi_{\text{I}}$ en la transformant en $^{n+1}\Psi_{\text{II}}$ conduit à un ordre supérieur du système d'équations (4.70) par rapport à (4.55).

Les équations (4.70) ne présentent aucune différence de principe comparées aux équations (4.55) et il est clair que leur résolution se fait de la même façon itérative.

L'énergie totale pour les couches ouvertes est donnée par

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} (P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\lambda}^{\alpha} P_{\nu\sigma}^{\alpha} - P_{\mu\lambda}^{\beta} P_{\nu\sigma}^{\beta}) (\mu\nu|\lambda\sigma). \tag{4.74}$$

4.3.5 Choix des fonctions atomiques de base

Le choix des fonctions atomiques de base revêt une grande importance dans le développement LCAO, car c'est cette opération qui détermine la précision de l'approche de l'orbitale moléculaire de Hartree-Fock par la série LCAO. Cette série doit présenter une conver-

gence assez rapide, car un petit nombre d'orbitales atomiques doivent approcher l'orbitale moléculaire avec la précision requise. Il existe trois critères essentiels de choix des fonctions de base:

1. Les fonctions de base doivent fournir une approximation essentiellement bonne de la fonction d'onde vraie (par exemple, à proximité des noyaux et à grandes distances de ces derniers).

2. Les fonctions de base doivent permettre le calcul analytique des intégrales requises.

3. Leur nombre total ne doit pas être élevé.

Examinons ces conditions de plus près. Toute fonction continue est développée en une série complète de fonctions. Les polynômes de Laguerre, de Legendre et plusieurs autres forment des systèmes complets de fonctions. Ainsi, une fonction continue d'une variable $f(x)$ peut être développée en série selon les polynômes de Laguerre:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n L_n(x). \tag{4.75}$$

Une fonction de plusieurs variables est également développée selon chacun de ses arguments en même série:

$$f(x, y, z) = \sum_m \sum_n \sum_k c_{mnk} L_m(x) L_n(y) L_k(z). \tag{4.76}$$

On aimerait, naturellement pouvoir utiliser de telles séries dans le développement de l'orbitale moléculaire. Le problème qui se pose alors consiste en ce qu'une convergence rapide de ces séries (lorsqu'un nombre réduit de termes conduit à une bonne approximation de la fonction $f(x)$) ne s'observe pas toujours pour toutes les fonctions. Il s'avère que pour développer une fonction d'onde en une telle série avec de bons résultats, le nombre de termes utilisés doit être très élevé (1000 et plus). En augmentant ainsi la base, on augmente le temps de calcul.

Les séries le plus rapidement convergentes sont obtenues sur la base des orbitales atomiques: l'idée physique de la méthode LCAO s'avère également la meilleure du point de vue mathématique. Les meilleures fonctions atomiques sont dans ce cas les orbitales atomiques autocohérentes calculées par Clementi et Watson par résolution des équations de Hartree-Fock pour les atomes. Mais ces fonctions sont obtenues sous forme de tables et non analytique. Les fonctions définies sous une forme numérique sont très difficiles à manipuler dans un calcul. Il serait donc peu raisonnable d'utiliser les OA de Hartree-Fock dans les calculs selon la méthode de Roothaan qui constitue une approximation des équations de Hartree-Fock. On pourrait utiliser les orbitales de Slater comme OA de base. Mais, comme il découle de la figure 12, une OA de Slater décrit mal une OA de Hartree-Fock au voisinage du noyau. Cependant, deux orbitales

atomiques de Slater fournissent une bonne approche de la fonction atomique rigoureuse de Hartree-Fock et cela a permis de proposer l'utilisation de la base DZ très répandue, où chaque fonction atomique est approchée par deux fonctions de Slater à exponentielles différentes. Ainsi, pour le carbone on choisit les exponentielles ci-dessous:

OA	1s	1s'	2s	2s'	2p	2p'
exp	5,2309	7,9690	1,1678	1,8203	1,2507	2,7263

Les calculs selon la méthode de Roothaan peuvent être divisés en deux groupes: calcul en *base atomique minimale* et calcul en *base étendue*. Si la base minimale ne comporte que les orbitales atomiques des couches internes et des couches de valence des atomes libres, une base étendue inclut également des orbitales atomiques qui ne sont pas occupées dans l'état fondamental. Les calculs en base minimale sont, sans aucun doute, plus aisés, mais la base étendue fournit des résultats plus précis. Nous l'avons déjà fait remarquer: la plus grande difficulté dans les calculs selon Roothaan est liée au calcul des intégrales $(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$, très laborieux, lorsqu'on a affaire aux fonctions de Slater. Pour simplifier ces calculs, Boyce a proposé en 1950 d'utiliser un jeu d'orbitales atomiques de type gaussien *) pour approcher chacune des orbitales atomiques de Slater:

$$G_{nlm} = N_n(\alpha)\, r^{n-1} \exp(-\alpha r^2)\, Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{4.77}$$

où $N_n(\alpha)$ est le facteur de normalisation, α étant le paramètre que l'on fait varier.

L'avantage de cette substitution est lié au fait que le produit de deux fonctions gaussiennes quelconques ayant leurs centres sur les atomes **a** et **b** est une autre fonction gaussienne, dont le centre est situé en un point *c*. Cela permet de ramener le calcul d'une intégrale à 4 centres selon les gaussiennes $(G_a G_b \mid G_e G_f)$ à celui d'une intégrale bicentrique $(G_c \mid G_d)$, beaucoup plus simple. Le défaut essentiel des fonctions gaussiennes est de mal exprimer le comportement des orbitales atomiques de Hartree-Fock. Pour avoir une approximation suffisamment précise des orbitales atomiques de Hartree-Fock, il faut plus d'OA gaussiennes que d'OA de Slater. Ainsi, dans la base STO-3G **), chaque OA slatérienne est approchée par trois OA gaussiennes avec les coefficients de développement choisis par la méthode des moindres carrés. Il vaut mieux procéder non par approximation des orbitales atomiques de Slater, mais en recherchant les fonctions sur la base de l'énergie totale minimale de l'atome correspondant, ce qui permet de réduire le nombre de fonctions gaussiennes, rendant le calcul plus aisé.

*) Ces orbitales sont notées GTO.
**) STO—orbitales de type slatérien.

4.4. CORRÉLATION ÉLECTRONIQUE

Si la base est bien choisie, la méthode SCF LCAO MO de Roothaan fournit une très bonne approximation de la méthode de Hartree-Fock, cette dernière permettant d'évaluer l'énergie totale des atomes et molécules à 0,3% près. Mais, les énergies totales présentant des valeurs très élevées et les divers problèmes physiques et chimiques que l'on a usuellement à résoudre demandant plutôt la connaissance des différences d'énergie entre systèmes considérés et non des énergies totales, cette erreur de la méthode de Hartree-Fock ne peut être négligée.

Ainsi, l'énergie de dissociation en atomes de la molécule H_2, calculée en tant que différence entre l'énergie totale de la molécule et la somme des énergies des atomes isolés ($2 \times 13{,}545$ eV) et égale à 2,65 eV, est sensiblement inférieure à la valeur expérimentale (4,75 eV). De plus, le calcul fournit un résultat erroné sur l'énergie de l'état, dans lequel la molécule H_2 se dissocie. Plusieurs autres molécules homonucléaires sont dans le même cas. On a regroupé dans le *Tableau 11* les valeurs calculées et expérimentales de l'énergie de dissociation de quelques molécules de la première période.

Tableau 11

Energie de dissociation de quelques molécules diatomiques

Molécule	Energie de dissociation, en eV	
	théorique	expérimentale
H_2	2,65	4,75
Li_2	0,15	1,05
N_2	1,19	9,90
F_2	—0,30	1,68

L'énergie de dissociation calculée est toujours inférieure à la valeur expérimentale, et la molécule F_2, si l'on croît la méthode de Hartree-Fock, devrait être instable, ce qui, certainement, contredit l'expérience. Les défauts notés de la méthode de Hartree-Fock s'expliquent par le fait que le vrai potentiel coulombien d'interaction électronique $\sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}$ est remplacé par un potentiel moyen

$$\sum_{i,j}(2J_{ij} - K_{ij}) = \overline{\sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}}.$$

Cette substitution fait que l'approximation de Hartree-Fock ne tient pas compte du fait que le mouvement des électrons dans l'atome

et la molécule est corrélé à tout instant (et non en moyenne) de sorte que les électrons occupant chaque orbitale ont tendance à s'éloigner le plus possible l'un de l'autre: c'est la corrélation coulombienne des électrons. *La différence entre l'énergie exacte (non relativiste)* *) *et l'énergie calculée par la méthode de Hartree-Fock est dite énergie de corrélation* **):

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{H-F}}. \tag{4.78}$$

Les valeurs de l'énergie de corrélation pour quelques atomes et molécules sont données dans le *Tableau 12.*

Tableau 12

Energie de corrélation

Système	E_{corr}, en eV	Système	E_{corr}, en eV
H^-	—1,08	CH_4	8,0378
He	—1,1461	NH_3	9,8255
Li	—1,2319	H_2O	9,7840
LiH	—1,96	H_2CO	16,2661
H_2	—1,06	Benzène	46,7957

Il existe plusieurs approches permettant de tenir compte de l'énergie de corrélation avec une précision suffisante.

4.4.1. Interaction de configuration

Le procédé le plus usuel et efficace de la prise en compte de l'énergie de corrélation est la méthode d'interaction de configuration. Elle supprime les défauts principaux de la fonction d'onde à un seul déterminant. La fonction d'onde totale est alors écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater correspondant à un certain nombre de configurations électroniques:

$$\Psi = \sum_{k}^{M} A_k \Psi_k, \tag{4.79}$$

où M est le nombre de configurations prises en considération.

---

*) L'énergie exacte non relativiste d'une molécule s'obtient par résolution de l'équation de Schrödinger avec un hamiltonien qui ne comporte aucun terme relativiste (interactions spin-orbite, spin-spin, etc.).

**) Cette définition de l'énergie de corrélation a été proposée par E. Clementi en 1963.

Les configurations électroniques Ψ_k (déterminants de Slater) sont définies comme différents modes de répartition des électrons sur toutes les orbitales. La configuration Ψ_0 répond à la configuration de l'état fondamental ; toutes les autres correspondent aux états excités qui ne sont pas toujours des états excités vrais (voir (4.133) et (4.134)), mais cela n'affecte nullement les calculs ultérieurs. Les configurations résultant de l'excitation d'un seul électron de l'état fondamental sont *monoexcitées*. Si l'excitation concerne deux électrons, on parle des configurations *biexcitées* et ainsi de suite.

Les coefficients A_k peuvent être trouvés par la méthode variationnelle. Pour le faire, l'expression de la fonction d'onde totale (4.79) est

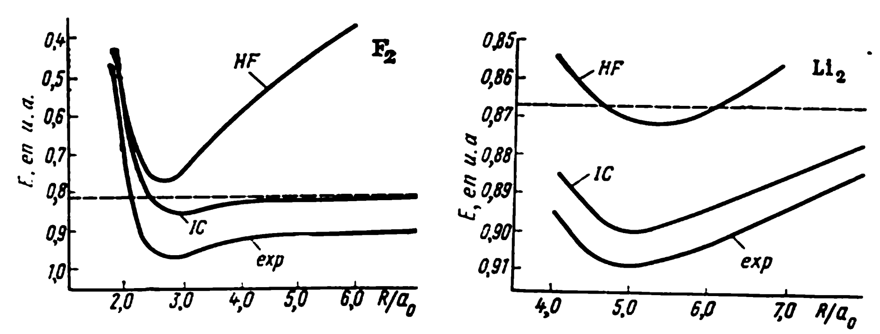


Fig. 23. Comparaison avec les données expérimentales des courbes d'énergie totale pour les molécules Li_2 et F_2, obtenues dans l'approximation de Hartree-Fock (HF) et dans celle de Hartree-Fock avec interaction de configuration (IC) en fonction de la distance internucléaire. La ligne discontinue horizontale représente l'énergie Hartree-Fock totale des atomes libres.

reportée dans (3.34), et on fait la minimisation selon les coefficients A_k et $c_{i\mu}$ dans le développement LCAO MO. On aboutit ainsi aux équations d'où l'on tire les coefficients A_{kl} et les énergies totales E_l des configurations électroniques :

$$\begin{aligned} &|H_{kl} - E\delta_{kl}| = 0 ; \\ &\sum_k A_{kl}(H_{kl} - E_l\delta_{kl}) = 0, \end{aligned} \qquad (4.80)$$

où $H_{kl} = \int \Psi_k H \Psi_l d\tau$; δ_{kl} est le symbole de Kronecker ; H est l'hamiltonien total de la molécule. L'ensemble du calcul avec prise en compte de l'interaction de configuration se présente comme suit : on résout de manière autocohérente les équations de Roothaan, avant d'utiliser les coefficients $c_{i\mu}$ et les énergies ε_i trouvés pour calculer les éléments matriciels H_{kl} (matrices d'interaction de configuration). Ensuite on procède à la résolution du système (4.80) et on trouve les coefficients A_{kl} et les énergies E_l (voir 4.5.3).

Voici à titre d'illustration les courbes de l'énergie potentielle des molécules Li_2 et F_2, établies par la méthode de Roothaan avec et sans interaction de configuration (fig. 23).

L'introduction de l'interaction de configuration conduit à une diminution sensible de l'énergie de l'état fondamental. Le *Tableau 13* regroupe les énergies de dissociation des molécules H_2, Li_2, F_2 ; on peut se rendre compte que lorsque l'interaction de configuration est prise en considération, l'énergie de dissociation est plus élevée.

Tableau 13

Energies de dissociation de quelques molécules diatomiques, théorique et expérimentale

Composé	Energie de dissociation en eV		
	H-F	H-F avec interaction de configuration	Expérimentale
H_2	3,64	4,13	4,75
Li_2	0,17	0,46	1,05
F_2	—1,37	0,54	1,68

La prise en considération de l'interaction de configuration dans la méthode de Hartree-Fock permet de corriger l'erreur. La contribution de l'effet de corrélation à la liaison F — F de la molécule F_2 serait même déterminante.

4.4.2. Méthode d'interaction multiconfigurationnelle

Si on les considère d'une manière plus stricte, les coefficients A_{kl} (4.79) doivent dépendre eux-mêmes des coefficients $c_{i\mu}$ dans le développement LCAO MO. Nous avons donc à résoudre le système d'équations enchaînées de Roothaan

$$\sum c_{i\mu} [F_{\mu\nu} (c_{i\mu}, A_{kl}) - \varepsilon S_{\mu\nu}] = 0, \tag{4.81}$$

dans lesquelles les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont fonction non seulement des coefficients $c_{i\mu}$, mais aussi des A_{kl}, et le système

$$\sum A_{kl} [H_{kl} (c_{i\mu}) - E_l \delta_{kl}] = 0, \tag{4.82}$$

dans lequel les éléments de matrice H_{kl} sont fonction de $c_{i\mu}$.

En calculant les éléments matriciels H_{kl} il faut tenir compte du *théorème de Brillouin*, selon lequel les éléments de matrice entre les configurations Ψ_0 et Ψ_k sont nuls, si Ψ_k décrit une configuration monoexcitée.

Les équations (4.81) et (4.82) sont à résoudre de manière autocohérente. On définit d'abord les $c_{i\mu}^{(0)}$ et $A_{kl}^{(0)}$ initiaux, on calcule $F_{\mu\nu}$ et

H_{kl} correspondants et on trouve les valeurs propres de ε_i (énergie de l'i-ième orbitale moléculaire) et de E_l (énergie de la l-ième configuration électronique) à partir des équations séculaires:

$$|F_{\mu\nu}(c_{i\mu}, A_{kl}) - \varepsilon S_{\mu\nu}| = 0; \qquad (4.83)$$

$$|H_{kl}(c_{i\mu}) - E\delta_{kl}| = 0. \qquad (4.84)$$

On détermine ensuite de nouveaux coefficients $c_{i\mu}^{(1)}$ et $A_{kl}^{(1)}$ et le procédé est repris jusqu'à ce qu'il s'ensuive une autocohérence selon $c_{i\mu}$ et A_{kl} ou selon les énergies correspondantes. Vu la complexité de ces calculs, ils ne peuvent être effectués que sur les ordinateurs très puissants et uniquement pour de petites molécules (H_2, Li_2, NH_3, etc.); on se sert donc habituellement de la méthode d'interaction de configuration qui est plus simple. Pour les molécules polyatomiques une diminution de l'énergie de différents états, calculée selon les méthodes d'interaction de configuration ou d'interaction multiconfigurationnelle, de l'ordre de 2 ou 3 eV, est un fait ordinaire.

Les calculs tenant compte de l'interaction de configuration et même de l'interaction multiconfigurationnelle sont largement utilisés à l'heure actuelle pour la prise en considération de l'énergie de corrélation. La principale difficulté de la méthode d'interaction de configuration est la très faible convergence de la série (4.79), ce qui oblige à tenir compte d'un nombre élevé de configurations, dont beaucoup n'apportent qu'une très faible contribution à l'énergie de l'état fondamental ($\sim 10^{-3}$ eV) mais ne peuvent être négligées vu leur quantité assez importante (parfois de 10^3 à 10^4), la contribution totale de toutes ces configurations étant de l'ordre de 2 ou 3 eV. Ainsi, par exemple, des calculs concrets selon la méthode d'interaction multiconfigurationnelle ont montré que pour avoir la vraie valeur et le signe du moment dipolaire de la molécule CO, il est nécessaire de tenir compte de 5000 configurations dans le développement (4.79).

Outre les deux méthodes précitées, la corrélation électronique dans les atomes et molécules peut être prise en considération par certaines autres méthodes tenant compte de E_{corr}, telles que la méthode des corrélations paires, l'utilisation des orbitales naturelles, etc. Actuellement, ces traitements sont de plus en plus souvent employés pour le calcul des systèmes moléculaires de faible taille.

4.5. CALCUL DE LA MOLÉCULE D'HYDROGÈNE SELON LA MÉTHODE LCAO MO

4.5.1. Etat fondamental de la molécule d'hydrogène

Pour illustrer l'application de la méthode de Roothaan, prenons l'exemple de la molécule H_2. Pour construire les orbitales moléculaires, on se servira de la base minimale composée des orbitales

atomiques $1s$ des atomes d'hydrogène:

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2; \tag{4.85}$$

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-R_a}; \quad \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-R_b}, \tag{4.86}$$

où a et b sont les indices des atomes d'hydrogène, R_a et R_b sont les distances des électrons aux noyaux correspondants en u. a.

Les équations de Roothaan (4.55) pour la base (4.85) ont la forme

$$\begin{aligned} c_1 (F_{11} - \varepsilon) + c_2 (F_{12} - \varepsilon S_{12}) &= 0; \\ c_1 (F_{21} - \varepsilon S_{21}) + c_2 (F_{22} - \varepsilon) &= 0. \end{aligned} \tag{4.87}$$

Suite à l'hermiticité des matrices $F_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ et à la symétrie du problème, on observe les égalités

$$F_{12} = F_{21}; \quad F_{11} = F_{22}; \quad S_{12} = S_{21} = S. \tag{4.88}$$

Nous avons indiqué plus haut que les équations de Roothaan sont résolues par itération, mais, dans le cas considéré, vu la simplicité du problème et son caractère symétrique déjà la première itération conduit à une solution autocohérente. Les équations (4.87) n'ont des solutions non triviales que lorsque le déterminant du système est nul:

$$\begin{vmatrix} F_{11}-\varepsilon & F_{12}-\varepsilon S \\ F_{12}-\varepsilon S & F_{11}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0, \tag{4.89}$$

ε étant l'énergie de l'orbitale moléculaire de la molécule d'hydrogène. En ouvrant le déterminant (4.89), on a l'équation quadratique

$$(F_{11} - \varepsilon)^2 - (F_{21} - \varepsilon S)^2 = 0, \tag{4.90}$$

dont les racines sont

$$\varepsilon_1 = \frac{F_{11}+F_{12}}{1+S}, \tag{4.91}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{F_{11}-F_{12}}{1-S}. \tag{4.92}$$

En remplaçant, dans (4.87), ε par (4.91), on aboutit à une équation permettant de trouver les coefficients c_1 et c_2 dans l'orbitale moléculaire correspondante:

$$\begin{aligned} c_1\left(F_{11} - \frac{F_{11}+F_{12}}{1+S}\right) + c_2\left(F_{12} - \frac{F_{11}+F_{12}}{1+S} S\right) &= 0; \\ c_1\left(F_{12} - \frac{F_{11}+F_{12}}{1+S}\right) + c_2\left(F_{11} - \frac{F_{11}+F_{12}}{1+S} S\right) &= 0. \end{aligned} \tag{4.93}$$

Après quelques transformations simples le système d'équations prend la forme

$$c_1(F_{11}S - F_{12}) + c_2(-F_{12} + F_{11}S) = 0;$$
$$c_1(SF_{12} - F_{11}) + c_2(F_{11} - F_{12}S) = 0. \qquad (4.94)$$

D'où

$$c_1 = c_2; \qquad (4.95)$$

$$\varphi_1 = c_1(\chi_1 + \chi_2). \qquad (4.96)$$

Vu la condition de normalisation de l'orbitale moléculaire φ_1

$$\int \varphi_1^2\, d\tau = c_1^2\left(\int \chi_1^2\, d\tau + 2\int \chi_1\chi_2\, d\tau + \int \chi_2^2\, d\tau\right) = 1,$$

on obtient

$$c_1^2(2+2S) = 1;$$
$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}. \qquad (4.97)$$

La seconde solution est obtenue en remplaçant ε dans (4.87) par (4.92). Cette solution a la forme

$$c_1 = -c_2. \qquad (4.98)$$

L'orbitale correspondante est

$$\varphi_2 = c_1(\chi_1 - \chi_2). \qquad (4.99)$$

La condition de normalisation de φ_2 conduit à l'expression

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}. \qquad (4.100)$$

La forme définitive des orbitales moléculaires de la molécule d'hydrogène s'écrit

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\chi_1 + \chi_2) = \varphi_S; \qquad (4.101)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\chi_1 - \chi_2) = \varphi_A, \qquad (4.102)$$

où φ_S est l'orbitale moléculaire symétrique par rapport à la permutation des noyaux et φ_A est l'orbitale moléculaire antisymétrique.

Il faut dire que dans le cas simple examiné la forme explicite des orbitales moléculaires φ_S et φ_A est facilement déduite de façon directe de la condition de symétrie de la molécule. Il est commode de donner aux expressions de l'énergie des orbitales moléculaires (4.91)

et (4.92) la forme

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_S = F_{11} + \frac{F_{12} - F_{11}S}{1+S}\ ; \qquad (4.103)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_A = F_{11} - \frac{F_{12} - F_{11}S}{1-S}. \qquad (4.104)$$

En considérant, en première approximation, les orbitales atomiques comme orthogonales, on a

$$\varepsilon_S = F_{11} + F_{12}; \qquad (4.105)$$

$$\varepsilon_A = F_{11} - F_{12}. \qquad (4.106)$$

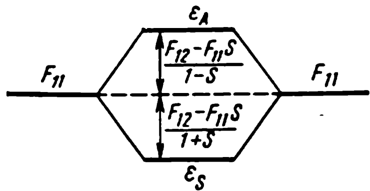


Fig. 24. Diagramme énergétique de la formation des OM liante (ε_S) et antiliante (ε_A) de la molécule d'hydrogène à partir d'orbitales atomiques des atomes d'hydrogène.

Il découle des équations (4.103) et (4.104) que les niveaux d'énergie atomiques de l'hydrogène, égaux approximativement à F_{11} lorsque $R \to \infty$, présentent une décomposition telle qu'un des nouveaux niveaux est supérieur et l'autre inférieur au niveau initial. Cette décomposition est fonction des valeurs de F_{12} et de l'intégrale de recouvrement S (voir la figure 24). L'élément matriciel F_{12} ayant une valeur négative, c'est donc le niveau ε_S qui possède la moindre énergie. Etant donné que le dénominateur est égal à $(1 \pm S)$, la décomposition est asymétrique par rapport à F_{11} et

$$\frac{F_{12} - F_{11}S}{1-S} > \frac{F_{12} - F_{11}S}{1+S}.$$

L'orbitale moléculaire φ_S est dite *liante* et l'orbitale φ_A est dite *antiliante*.

4.5.2. Fonction d'onde et énergie de l'état fondamental de H_2

Trouvons les éléments matriciels F_{11} et F_{12}, dont on aura besoin pour calculer l'énergie totale de la molécule. D'après (4.61) on obtient

$$F_{11} = H_{11} + \sum_{\lambda=1}^{2} \sum_{\sigma=1}^{2} P_{\lambda\sigma} \left[(11|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (1\lambda|1\sigma) \right]; \qquad (4.107)$$

$$F_{12} = H_{12} + \sum_{\lambda=1}^{2} \sum_{\sigma=1}^{2} P_{\lambda\sigma} \left[(12|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (1\lambda|2\sigma) \right]. \qquad (4.108)$$

Il faut que se vérifient les égalités évidentes:

$$\begin{aligned}
&(11|22) = (22|11);\\
&(11|12) = (11|21) = (12|11) = (21|11);\\
&(22|12) = (22|21) = (21|22) = (12|22).
\end{aligned} \tag{4.109}$$

La condition de symétrie du problème conduit aux relations

$$(11|11) = (22|22), \quad (11|12) = (22|21). \tag{4.110}$$

On peut calculer la matrice d'ordre de liaisons selon (4.60), en utilisant les valeurs des coefficients c_1 et c_2 dans l'orbitale moléculaire φ_1 occupée par deux électrons:

$$P_{11} = P_{22} = P_{12} = \frac{1}{1+S}. \tag{4.111}$$

Compte tenu de (4.109), (4.110) et (4.111), ouvrons les sommes dans (4.107) et (4.108):

$$\begin{aligned}
F_{11} &= H_{11} + \frac{1}{1+S}\Big[\frac{1}{2}(11|11) + (11|12) + \\
&\qquad + (11|22) - \frac{1}{2}(12|12)\Big];\\
F_{12} &= H_{12} + \frac{1}{1+S}\Big[(12|11) + \frac{3}{2}(12|12)\Big].
\end{aligned} \tag{4.112}$$

H_{11} et H_{12} sont déduits des formules suivantes:

$$\begin{aligned}
H_{11} = \int \chi_1\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2\right)\chi_1\,d\tau_1 + \int \chi_1\left(-\frac{e^2}{|R_a - r_1|}\right)\chi_1\,d\tau_1 + \\
+ \int \chi_1\left(-\frac{e^2}{|R_b - r_1|}\right)\chi_1\,d\tau_1 = T_{11} + V_{11}^a + V_{11}^b;
\end{aligned} \tag{4.113}$$

$$\begin{aligned}
H_{12} = \int \chi_1\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2\right)\chi_2\,d\tau_1 + \int \chi_1\left(-\frac{e^2}{|R_a - r_1|}\right)\chi_2\,d\tau_1 + \\
+ \int \chi_1\left(-\frac{e^2}{|R_b - r_1|}\right)\chi_2\,d\tau_1 = T_{12} + V_{12}^a + V_{12}^b,
\end{aligned} \tag{4.114}$$

où T_{11} est l'intégrale monocentrique d'énergie cinétique; V_{11}^a est l'intégrale monocentrique d'attraction par le noyau; V_{11}^b est l'intégrale bicentrique d'attraction par le noyau; T_{12} est l'intégrale bicentrique d'énergie cinétique; V_{12}^a et V_{12}^b sont les intégrales bicentriques d'attraction par le noyau.

En substituant explicitement les expressions pour χ_1 et χ_2 de (4.86) et en effectuant les calculs nécessaires, on aboutit à la forme

analytique définitive de toutes les intégrales mono- et bicentriques:

$$T_{11} = \frac{\hbar^2}{2m_e};$$
$$T_{12} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}[S_{12} - 2(1+R_{ab})\,e^{-R_{ab}}];$$
$$V_{11}^{a} = -e^2; \quad V_{11}^{b} = -\frac{e^2}{R_{ab}} + e^2\left(1+\frac{1}{R_{ab}}\right)e^{-2R_{ab}};$$
$$V_{12}^{a} = V_{12}^{b} = -e^2(1+R_{ab})\,e^{-R_{ab}};$$
$$S_{12} = \left(1 + R_{ab} + \frac{1}{3}R_{ab}^2\right)e^{-R_{ab}};$$
$$(11|11) = \frac{5}{8}e^2; \tag{4.115}$$
$$(11|22) = \frac{e^2}{R_{ab}}\left[1 - \left(1 + \frac{11}{8}R_{ab} + \frac{3}{4}R_{ab}^2 + \frac{1}{6}R_{ab}^3\right)e^{-2R_{ab}}\right];$$
$$(11|12) = e^2\left\{R_{ab} + \frac{1}{8} + \frac{5}{16}R_{ab} - \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{16}R_{ab}\right)e^{-3R_{ab}} + \right.$$
$$\left. + \frac{6}{R_{ab}}[(0{,}57722 + \ln R_{ab})\,S^2 + A^2 f(-4R_{ab}) - 2AS_{12}f(-2R_{ab})]\right\},$$

où, dans la dernière expression,

$$A = \left(1 - R_{ab} + \frac{1}{3}R_{ab}^2\right)e^{-R_{ab}};$$
$$f(a) = \int_a^\infty \frac{1}{x}e^{-x}\,dx. \tag{4.116}$$

Les valeurs numériques de ces grandeurs en fonction de la distance internucléaire R_{ab} sont regroupées dans le *Tableau 14*.

Tableau 14

Valeurs des intégrales en fonction de la distance internucléaire pour la molécule d'hydrogène, en u. a.

R_{ab}, en Å	S_{12}	T_{12}	$-V_{11}^{b}$	$-V_{12}^{a}$	(11 | 22)	(11 | 12)	(12 | 12)
0	1,0000	0,5000	1,0000	1,0000	0,6250	0,6250	0,6250
1,0	0,8584	0,3066	0,7293	0,7957	0,5545	0,5070	0,4366
1,5	0,7252	0,1952	0,5837	0,5576	0,4903	0,4054	0,2968
2,0	0,5864	0,1128	0,4725	0,4060	0,4260	0,3080	0,1841
2,5	0,4583	0,0581	0,3905	0,2873	0,3684	0,2256	0,1066
3,0	0,3485	0,0249	0,3300	0,1991	0,3198	0,1607	0,0585
3,5	0,2592	0,0063	0,2845	0,1359	0,2799	0,1121	0,0308
5,0	0,0965	—0,0078	0,1999	0,0404	0,1996	0,0349	0,0037
7,0	0,0222	—0,0038	0,1428	0,0073	0,1428	0,0065	0,0002

PROBLÈME 4.5. Déduire les expressions pour T_{11}, V^a_{11}, S_{12} et $(11 \mid 11)$ que l'on trouve dans (4.115). Démontrer que $S_{12} \to 0$ lorsque $R_{ab} \to \infty$.

L'énergie électronique de la molécule H_2 dans l'état fondamental est calculée selon la formule (3.35) qui dans notre cas prend la forme

$$E_0 = 2H_{11} + J_{11} = 2H_{11} + \frac{1}{(1+S)^2}\left[\frac{1}{2}(11|11) + \frac{1}{2}(11|22) + (12|12) + 2(11|12)\right]. \quad (4.117)$$

L'énergie totale de la molécule est la somme de l'énergie électronique E_0 et de l'énergie de répulsion nucléaire $V_{N\text{-}N}$:

$$E_{tot} = E_0 + V_{N\text{-}N}. \quad (4.118)$$

La figure 25 présente l'énergie totale de l'état fondamental de la molécule H_2 en fonction de la distance internucléaire. La valeur de la

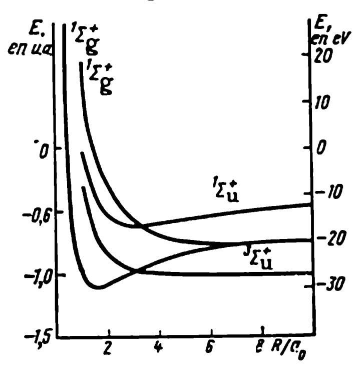


Fig. 25. Courbes d'énergie totale de la molécule H_2 en fonction de la distance internucléaire R pour les états fondamental ($^1\Sigma_g^+$), triplet ($^3\Sigma_u^+$), singulet ($^1\Sigma_u^+$) et singulet biexcité ($^1\Sigma_g^+$).

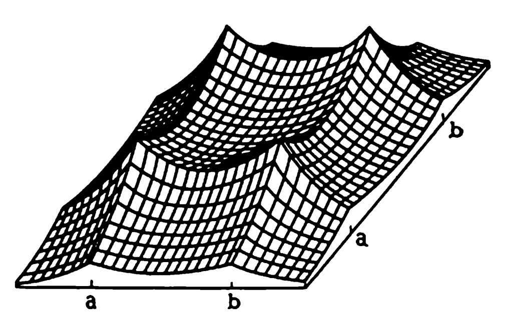


Fig. 26. Représentation tridimensionnelle de la densité électronique dans l'état fondamental de la molécule H_2. La direction horizontale correspond au premier et la direction verticale au second électron.

distance d'équilibre R_e obtenue par la méthode de Roothaan est égale à 0,84 Å et l'énergie de liaison est de 2,65 eV (les valeurs expérimentales sont respectivement de 0,74 Å et 4,74 eV).

La fonction d'onde totale de l'état fondamental de H_2 est à représenter sous forme d'un déterminant de Slater construit avec les orbitales moléculaires:

$$^1\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1(1)\varphi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \quad (4.119)$$

La forme de la fonction $^1\Psi_1$ est représentée sur la figure 26. Graphiquement, la distribution de la densité électronique pour les orbitales moléculaires liante et antiliante est obtenue en traçant les courbes des fonctions

$$\varphi_S^2 = \frac{1}{2+2S}(\chi_1^2+\chi_2^2+2\chi_1\chi_2); \quad (4.120)$$

$$\varphi_A^2 = \frac{1}{2-2S}(\chi_1^2+\chi_2^2-2\chi_1\chi_2). \quad (4.121)$$

La condition $\chi_1 = \chi_2$ doit être remplie à la mi-distance internucléaire ($R_{ab}/2$). Par conséquent, au point $R_{ab}/2$ on a

$$\varphi_S^2 = \frac{4}{2+2S}\chi_1^2(R_{ab}/2); \quad (4.122)$$

$$\varphi_A^2 = 0, \quad (4.123)$$

ce qui veut dire que pour l'orbitale antiliante la densité électronique au milieu de la liaison est nulle et qu'elle est différente de zéro pour l'orbitale moléculaire liante.

La figure 27 présente les fonctions φ_S^2 et φ_A^2, en même temps que les fonctions $1/2\ \chi_1^2$ et $1/2\ \chi_2^2$. Cela permet de confronter les distributions des orbitales moléculaires φ_S et φ_A à la demi-somme des densités atomiques $1/2\ (\chi_1^2 + \chi_2^2)$. La distribution de la densité électronique peut être remplacée par des diagrammes de contour montrant les courbes des valeurs égales de φ^2. De tels diagrammes pour les états φ_A et φ_S sont donnés sur la figure 28. Les figures 27 et 28 témoignent de l'existence d'un « pompage » de la densité électronique de l'orbitale φ_S vers l'espace internucléaire, alors que l'orbitale φ_A est au contraire caractérisée par une densité électronique affaiblie dans l'espace internucléaire.

Il faut noter que la courbe de l'énergie de l'état fondamental $^1\Psi_1$, lorsque $R_{ab} \to \infty$, tend non pas vers l'énergie de deux atomes d'hydrogène isolés, mais vers une valeur plus élevée. Cette erreur est due à la représentation de la fonction d'onde totale sous forme d'un seul déterminant de Slater $^1\Psi_1$, dont la partie spatiale, dans l'expression (4.119) peut s'écrire sous forme du produit

$$\varphi_1(1)\,\varphi_2(2) = \frac{1}{2}[\chi_1(1)+\chi_2(1)]\,[\chi_1(2)+\chi_2(2)] =$$

$$= \frac{1}{2}[\chi_1(1)\,\chi_1(2)+\chi_2(1)\,\chi_2(2)+\chi_1(1)\,\chi_2(2)+\chi_2(1)\,\chi_1(2)]. \quad (4.124)$$

Dans cette expression les termes $\chi_1(1)\,\chi_1(2)$ et $\chi_2(1)\,\chi_2(2)$ correspondent à des structures ioniques, lorsque les deux électrons se trouvent au voisinage soit du noyau **a**, soit du noyau **b** (ce qui est comparable à la situation identique dans la méthode des liaisons de valence) : $H_a^- + H_b^+$ et $H_a^+ + H_b^-$. Il en découle que lorsque $R_{ab} \to \infty$, les probabilités de dissociation de la molécule H_2 soit en deux atomes neutres, soit en deux ions sont les mêmes dans la méthode

des orbitales moléculaires, ce qui, évidemment, est inexact même du point de vue des simples considérations chimiques. Ce résultat

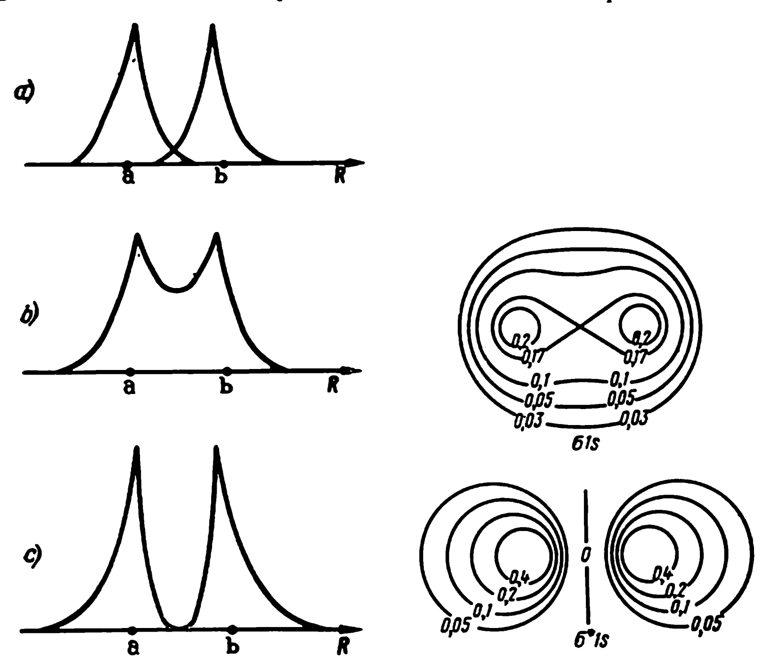


Fig. 27. Distributions de la densité électronique pour les OA (*a*) et les OM liante (*b*) et antiliante (*c*) de la molécule H_2.

Fig. 28. Courbes de contour pour les orbitales moléculaires liante (σ1*s*) φ_S et antiliante φ_A (σ*1*s*) de la molécule H_2.

reflète un certain défaut de la fonction d'onde à un déterminant utilisée dans la méthode des orbitales moléculaires, défaut qui consiste à surestimer considérablement la contribution des structures ioniques.

PROBLÈME 4.6. Laquelle des deux méthodes convient-elle le mieux à l'étude des réactions de dissociation : celle des orbitales moléculaires ou celle des liaisons de valence ?

4.5.3. Fonctions d'onde des états excités de la molécule H_2

On peut écrire les fonctions d'onde des états excités de la molécule H_2 sous forme de déterminants de Slater :

$$ {}^3\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\,\alpha(1) & \varphi_1(2)\,\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\,\alpha(1) & \varphi_2(2)\,\alpha(2) \end{vmatrix} = $$

$$ = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\alpha(1)\,\alpha(2)\,[\varphi_1(1)\,\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\,\varphi_1(2)]; \qquad (4.125) $$

$$^3\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \\ \varphi_2(1)\beta(1) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2)[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)]; \quad (4.126)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\beta(1) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}; \quad (4.127)$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}; \quad (4.128)$$

$$^1\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\beta(1) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2(1)\varphi_2(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)], \quad (4.129)$$

que l'on obtient en remplaçant une colonne ou une ligne du déterminant de l'état fondamental par une spin-orbite virtuelle (4.51) correspondante. Ψ_2, Ψ_3 et Ψ_6, fonctions propres de l'opérateur **H**, doivent être également fonctions propres des opérateurs $\mathbf{S}^2$ et $\mathbf{S}_z$. En effet, il est facile de démontrer que

$$\mathbf{S}_z{}^3\Psi_2 = \mathbf{S}_z{}^1\Psi_6 = \mathbf{S}_z\Psi_4 = \mathbf{S}_z\Psi_5 = 0; \quad (4.130)$$

$$\mathbf{S}_z{}^3\Psi_2 = \hbar\, {}^3\Psi_2; \quad \mathbf{S}_z{}^3\Psi_3 = -\hbar\, {}^3\Psi_3. \quad (4.131)$$

On peut facilement vérifier ces égalités en se servant des formules (2.100). On peut, par exemple, justifier (4.131):

$$\mathbf{S}_z\alpha(1)\alpha(2) = (\mathbf{S}_{z1} + \mathbf{S}_{z2})\alpha(1)\alpha(2) =$$

$$= \alpha(2)\mathbf{S}_{z1}\alpha(1) + \alpha(1)\mathbf{S}_{z2}\alpha(2) =$$

$$= \alpha(2)\frac{1}{2}\hbar\alpha(1) + \alpha(1)\frac{1}{2}\hbar\alpha(2) = \hbar\alpha(1)\alpha(2).$$

On démontre de façon analogue que $^1\Psi_1$, $^3\Psi_2$, $^3\Psi_3$ et $^1\Psi_6$ sont fonctions propres de l'opérateur $\mathbf{S}^2$:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2\,{}^1\Psi_1 &= \mathbf{S}^2\,{}^1\Psi_6 = 0; \\ \mathbf{S}^2\,{}^3\Psi_2 &= 2\hbar^2\,{}^3\Psi_2; \quad \mathbf{S}^2\,{}^3\Psi_3 = 2\hbar^2\,{}^3\Psi_3. \end{aligned} \quad (4.132)$$

Par contre, Ψ_4 et Ψ_5 ne sont pas fonctions propres de $\mathbf{S}^2$, et, par conséquent, ne peuvent être solutions de l'équation de Schrödinger. Il est possible de construire leurs combinaisons linéaires qui sont

fonctions propres de S^2 et S_z, ce qui est aisément démontrable:

$$^3\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_4 - \Psi_5) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)] \times \\ \times [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]; \quad (4.133)$$

$$^1\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_4 + \Psi_5) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_2(1)\varphi_1(2)] \times \\ \times [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \quad (4.134)$$

Pour ces fonctions se vérifient les relations

$$S^2\,{}^3\Psi_4 = \hbar^2\,{}^3\Psi_4; \quad S_z\,{}^3\Psi_4 = 0; \quad S^2\,{}^1\Psi_5 = S_z\,{}^1\Psi_5 = 0, \quad (4.135)$$

qui montrent que $^3\Psi_4$ est la fonction de l'état triplet et que $^1\Psi_5$ est celle de l'état singulet.

PROBLÈME 4.7. Faire la démonstration des relations (4.132) et (4.135).

Les états $^3\Psi_2$, $^3\Psi_3$ et $^3\Psi_4$ possèdent la même énergie électronique, car il découle des formules (4.125) à (4.129) qu'ils ont tous la même partie spatiale, alors que l'hamiltonien H ne dépend pas des variables de spin:

$$^3E = \int {}^3\Psi_2 \mathbf{H}\,{}^3\Psi_2\,d\tau = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S} + \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S} + J_{12} - K_{12}, \quad (4.136)$$

où H est l'hamiltonien de la molécule d'hydrogène (4.14); J_{12} et K_{12} sont les intégrales de Coulomb et d'échange, faciles à calculer, si l'on utilise (3.9) et (3.36), ainsi que l'expression pour φ (4.101-102):

$$J_{12} = \frac{1}{1-S^2}\left[\frac{1}{2}(11\mid 11) + \frac{1}{2}(11\mid 22) - (12\mid 12)\right]; \quad (4.137)$$

$$K_{12} = \frac{1}{2(1-S^2)}[(11\mid 11) - (11\mid 22)]. \quad (4.138)$$

Les fonctions $^3\Psi_2$, $^3\Psi_3$ et $^3\Psi_4$ correspondent à l'état triplet excité. L'énergie électronique des états singulets monoexcité $^1\Psi_5$ et doublement excité $^1\Psi_6$ s'écrira, respectivement, sous la forme

$$^1E_5 = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S} + \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S} + J_{12} - K_{12}; \quad (4.139)$$

$$^1E_6 = \frac{2(H_{11}-H_{12})}{1-S} + J_{22}, \quad (4.140)$$

où

$$J_{22} = \frac{1}{(1-S)^2}\left[\frac{1}{2}(11\mid 11) + \frac{1}{2}(11\mid 22) + (12\mid 12) - 2(11\mid 22)\right]. \quad (4.141)$$

La figure 25 présente les énergies des différents états de la molécule H_2. L'énergie de la transition état fondamental — état excité $^1\Psi_5$

$$^1E_0 - {^1E_5} = 11{,}4 \text{ eV}$$

est en assez bon accord avec la valeur expérimentale qui est de 13,2 eV.

Comme on le voit sur la figure 25, la molécule d'hydrogène, une fois excitée, ne peut plus passer qu'à l'état $^1\Psi_5$ ($^1\Sigma_u^+$), car la courbe énergétique de cet état est la seule à présenter un minimum. Les courbes des autres états excités sont dépourvues de minima et, par conséquent, en passant à un de ces états, la molécule H_2 devrait se dissocier en deux atomes d'hydrogène libres.

4.5.4. Interaction de configuration

Examinons maintenant la prise en considération de l'interaction de configuration pour la molécule H_2. Nous avons obtenu, au paragraphe 4.5.2, les différentes configurations électroniques H_2 ($\Psi_1 - \Psi_6$). Donc, dans (4.79), $M = 6$. D'après le théorème de Brillouin, les éléments de matrice H_{12}, H_{13}, H_{14}, H_{15} sont nuls. En outre, compte tenu des différences de la symétrie de spin, tous les autres éléments non diagonaux sont également nuls, à l'exception de H_{16}. L'équation séculaire (4.80) prend la forme

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{16} \\ 0 & H_{22}-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33}-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44}-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55}-E & 0 \\ H_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{66}-E \end{vmatrix} = 0. \tag{4.142}$$

Quatre solutions de cette équation sont évidentes: $E_i = H_{ii}$ ($i = 2, 3, 4, 5$). Les deux autres peuvent être déduites de l'équation

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{16} \\ H_{16} & H_{66}-E \end{vmatrix} = 0; \tag{4.143}$$

$$H_{11} = \int {^1\Psi_1} \mathbf{H} \, {^1\Psi_1} d\tau,$$

$$H_{66} = \int {^1\Psi_6} \mathbf{H} \, {^1\Psi_6} \, d\tau, \tag{4.144}$$

$$H_{16} = \int {^1\Psi_1} \mathbf{H} \, {^1\Psi_6} \, d\tau;$$

$$E_6 = \frac{H_{11} - H_{66}}{2} + \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{66})^2}{2} + H_{16}^2},$$
$$E_1 = \frac{H_{11} - H_{66}}{2} - \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{66})^2}{2} + H_{16}^2}. \quad (4.145)$$

E_1 est l'énergie de l'état fondamental de la molécule H_2 qui tient compte de l'interaction de configuration. En calculant H_{66}, H_{16} et H_{11} (ne pas les confondre ici avec les éléments $H_{\mu\nu}$ de la matrice

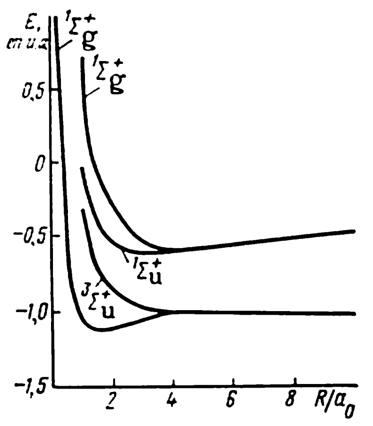


Fig. 29. Courbes d'énergie totale pour différents états de la molécule H_2, obtenues en tenant compte de l'interaction de configurations.

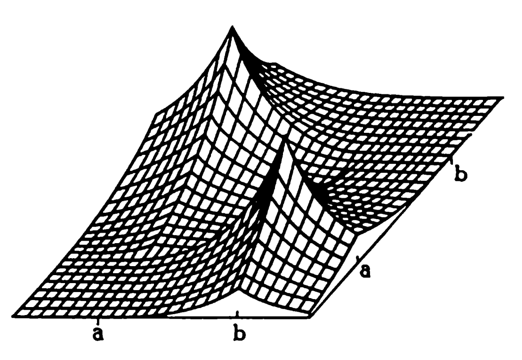


Fig. 30. Représentation tridimensionnelle de la densité électronique dans l'état triplet excité (T_1) de la molécule H_2.

$F_{\mu\nu}$), on obtiendra une réduction de l'énergie de dissociation jusqu'à $D_e = 3{,}23$ eV. D'autre part, le calcul prédit correctement les états atomiques qui résultent de la dissociation de la molécule H_2, lorsque $R_{ab} \to \infty$ (H· + H·) (figures 29, 30).

4.6. ORBITALES MOLÉCULAIRES DES MOLÉCULES DIATOMIQUES HOMONUCLÉAIRES

Comme le montre le calcul détaillé de la molécule d'hydrogène (présenté plus haut), les caractéristiques essentielles d'une molécule sont fonction de la nature de ses orbitales moléculaires. Obtenir ces dernières est l'objectif principal de tout calcul quantique selon la méthode des orbitales moléculaires.

Dans le formalisme LCAO, les orbitales moléculaires recherchées pour une molécule diatomique homonucléaire constituée par des éléments de la seconde période s'écrivent, en limitant la base aux orbi-

tales de valence 1*s*, 2*s* et 2*p*, sous la forme

$$\varphi = c_1 1s_a + c_2 1s_b + c_3 2s_a + c_4 2s_b + c_5 2p_{xa} + c_6 2p_{xb} + \\ + c_7 2p_{ya} + c_8 2p_{yb} + c_9 2p_{za} + c_{10} 2p_{zb}, \quad (4.146)$$

où **a** et **b** désignent les noyaux.

Ainsi le problème est ramené à résoudre l'équation séculaire (4.63) du dixième ordre et le système correspondant de 10 équations algébriques (4.55). Il en résulte 10 orbitales moléculaires différentes de la molécule (selon le nombre d'orbitales atomiques de base). Le nombre d'OM occupées est fonction de celui d'électrons de la molécule. Il découle du calcul que dans chaque OM d'une molécule diatomique homonucléaire on trouve un certain nombre (deux, dans la plupart des cas) de coefficients $c_{i\mu}$ à valeur élevée, alors que les autres sont nuls ou pratiquement indiscernables de zéro. La contribution des orbitales atomiques à l'orbitale moléculaire sera suffisamment élevée, si les conditions suivantes sont remplies:

1) les énergies correspondant aux orbitales atomiques sont comparables en valeur;

2) les OA présentent un recouvrement qui n'est pas nul, c'est-à-dire, possèdent une même symétrie par rapport à l'axe de la molécule.

Les orbitales atomiques *s* peuvent ainsi se combiner avec les fonctions s, p_x, mais non avec les OA p_y, p_z. En effet, le recouvrement des fonctions s et p_x n'est pas nul, alors que les fonctions s et p_y ne se recouvrent pas.

PROBLÈME 4.8. Trouver les combinaisons permises et interdites des orbitales atomiques suivantes: s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{x^2}, $d_{y^2-z^2}$, d_{yz}, d_{xz}.

Ainsi, par exemple, le calcul selon Roothaan de l'état fondamental de la molécule Li_2, en base minimale d'OA de type slatérien (4.146), fournit les orbitales moléculaires suivantes (par ordre d'accroissement énergétique):

$$\varphi_1 = 0{,}7048\,(1s_a + 1s_b) + 0{,}0095\,(2s_a + 2s_b) + \\ + 0{,}0003\,(2p_{xa} + 2p_{xb});$$

$$\varphi_2 = 0{,}7054\,(1s_a - 1s_b) + 0{,}0209\,(2s_a - 2s_b) + \\ + 0{,}0032\,(2p_{xa} + 2p_{xb});$$

$$\varphi_3 = -0{,}1440\,(1s_a + 1s_b) + 0{,}5298\,(2s_a + 2s_b) + \\ + 0{,}1144\,(2p_{xa} + 2p_{xb}).$$

Il est facile à noter que ce sont les OA semblables qui se combinent et qui fournissent en même temps la plus forte contribution. Cette constatation permet, sans recourir à un calcul rigoureux, de dégager les principales particularités qualitatives de la structure

électronique des molécules diatomiques de la première période: H_2, He_2, Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, etc., ainsi que de leurs ions.

Examinons la classification et la désignation des orbitales moléculaires des molécules homonucléaires. Sont pris en considération:

1) la symétrie de l'orbitale par rapport à l'axe de la molécule;

2) la symétrie par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de la molécule;

3) le type des orbitales atomiques issues des orbitales moléculaires, lorsque la distance internucléaire augmente;

4) la symétrie des orbitales moléculaires par rapport au centre d'inversion *).

Les orbitales moléculaires symétriques par rapport à leur image réfléchie dans le plan de la molécule sont dites *orbitales* σ; celles qui sont antisymétriques par rapport à cette image, sont appelées *orbitales* π. Les orbitales moléculaires des molécules diatomiques sont caractérisées par le nombre quantique λ, analogue au nombre quantique m_l de l'atome, qui définit la valeur de la projection du moment orbital électronique sur l'axe moléculaire. Pour les orbitales σ $\lambda = 0$; pour les orbitales π $\lambda = 1$. Il existe, de manière analogue, des orbitales à $\lambda = 2, 3, \ldots$, appelées respectivement orbitales δ, φ et ainsi de suite. Les orbitales moléculaires à $\lambda \neq 0$ sont doublement dégénérées: la projection du moment sur l'axe moléculaire peut être égale à $\pm\lambda\hbar$.

Toutes les orbitales moléculaires peuvent être caractérisées par les indices g (gerade — pair) ou u (ungerade — impair). On désigne par g les orbitales moléculaires invariantes, alors que u est attribué à celles qui changent de signe lors de l'inversion par rapport au centre de symétrie.

Pour désigner les orbitales antiliantes, on se sert usuellement des symboles σ^*, π^*, δ^*, etc. La parité ou l'imparité des OM sont à la base des règles de sélection des transitions électroniques permises. Sont possibles les transitions u $\leftrightarrow$ g, alors que les transitions u $\leftrightarrow$ u et g $\leftrightarrow$ g ne le sont pas.

Une orbitale moléculaire est également définie par le type des orbitales atomiques, dont elle est composée et en lesquelles elle se décompose dès que la distance internucléaire augmente. Ainsi, la notation $\sigma 1s$ veut dire que l'orbitale moléculaire considérée, de type σ, est construite à partir d'orbitales atomiques $1s$ qu'elle reconstitue, lorsque $R_{ab} \to \infty$ (atomes séparés). Il est parfois utile de connaître le type des orbitales atomiques issues d'une orbitale moléculaire donnée lors de la diminution de la distance internucléaire jusqu'à sa disparition complète (fusion des noyaux). Un tel état moléculaire a reçu le nom d'*état d'atome uni*.

*) L'inversion par rapport au centre moléculaire se traduit par la conversion des coordonnées (x, y, z) de chaque atome en $(-x, -y, -z)$.

Le *diagramme de corrélation* montre les états d'atomes uni et séparé auxquels une orbitale moléculaire passe par variation de la distance internucléaire. Un tel diagramme pour l'orbitale moléculaire d'une molécule homonucléaire est donné sur la figure 31. Le diagramme est construit à partir d'un calcul théorique rigoureux de l'énergie des orbitales moléculaires de la molécule homonucléaire en fonction de la distance internucléaire R_{ab}. Compte tenu également des

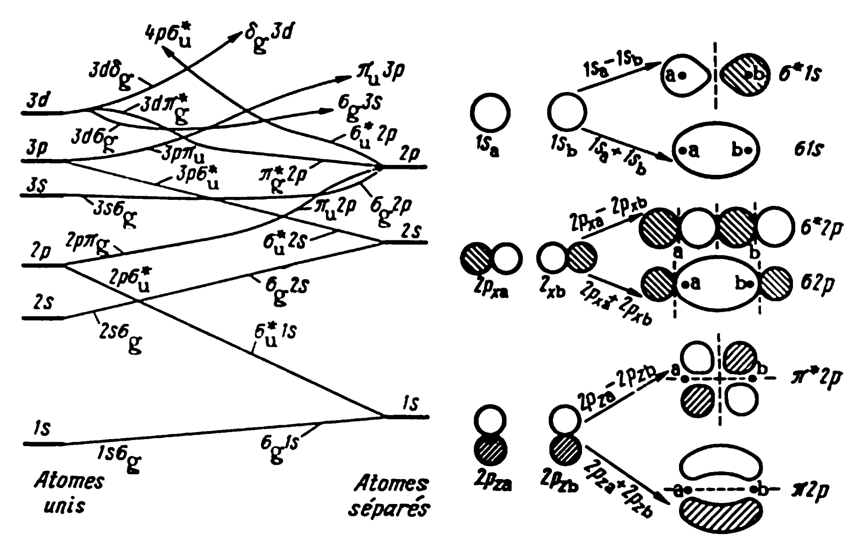


Fig. 31. Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires de molécules homonucléaires.

Fig. 32. Formation d'orbitales moléculaires liantes et antiliantes à partir d'OA. Le trait discontinu montre les plans nodaux; les parties angulaires négatives sont hachurées.

données de la spectroscopie moléculaire, ce calcul permet de disposer les orbitales moléculaires des molécules constituées par les atomes de la première et de la seconde périodes dans l'ordre suivant:

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_{zu} 2p =$$
$$= \pi_{yu} 2p < \sigma_g 2p < \pi_{zg}^* 2p = \pi_{yg}^* 2p < \sigma_u^* 2p. \quad (4.147)$$

Les orbitales $\sigma_g 2p$ et les orbitales dégénérées $\pi_{z(y)u} 2p$ possèdent des énergies proches et sont interchangeables selon les molécules. Il est aussi possible d'obtenir une succession énergétique d'orbitales moléculaires issues d'orbitales atomiques à nombres quantiques élevés. Pour ces molécules l'ordre de disposition des OM peut être différent. En établissant le diagramme, il faut tenir compte de la *règle de non-entrecroisement*, selon laquelle les niveaux à symétrie identique (par exemple, σ, π, . . ., g, u, . . .) ne se croisent jamais.

Les valeurs absolues des énergies des orbitales moléculaires varient suivant les molécules, ce qui fait que les diagrammes de corrélation ne peuvent être utilisés que qualitativement. Ils permettent d'apprécier le changement de l'énergie orbitale suivant les variations de la distance internucléaire. On voit aisément que l'énergie des orbitales liantes croît avec la diminution de la distance internucléaire, alors que l'énergie des orbitales antiliantes baisse. De plus, il existe une corrélation entre les orbitales liantes et les états d'atome uni présentant le même nombre quantique que l'orbitale moléculaire considérée, tandis que les OM antiliantes se correllent avec l'atome uni, dont le nombre quantique est supérieur d'une ou deux unités.

Considérons des cas concrets de la construction des orbitales moléculaires de certaines molécules homonucléaires. La figure 32 donne quelques OM obtenues à partir d'OA 1*s*, $2p_x$ et $2p_z$. Il est à signaler qu'une OM antiliante possède un plan nodal de plus que l'OM liante correspondante.

4.6.1. Configurations électroniques des molécules homonucléaires

Pour obtenir la configuration électronique d'une molécule diatomique il est nécessaire de disposer le nombre correspondant d'électrons sur les orbitales moléculaires en conformité avec le principe de Pauli. Examinons les configurations électroniques des molécules que forment les éléments des première et seconde périodes.

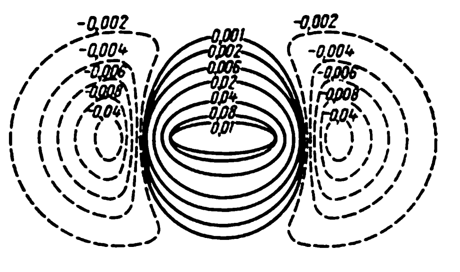


Fig. 33. Courbes de contour représentant la densité électronique différentielle pour la molécule H_2 (différence entre la densité électronique de la molécule et celle des atomes libres).

La molécule H_2 possède 2 électrons sur l'OM $\sigma 1s$, sa configuration d'état fondamental étant donc $(\sigma 1s)^2$. Les deux électrons de l'OM liante forment une liaison simple. L'énergie de dissociation de H_2 $D_e = 4{,}75$ eV, la distance d'équilibre $R_e = 0{,}74$ Å. K

La molécule He_2 a la configuration $(\sigma 1s)^2$ $(\sigma^* 1s)^2$. Elle possède deux électrons liants et deux électrons antiliants qui ne forment, au total, aucune liaison. En effet, la molécule He_2 est instable et n'a jamais été observée dans son état fondamental. Mais si un des électrons de l'OM $\sigma^* 1s$ est excité de façon à atteindre une orbitale liante ($\sigma 2s$, par exemple), la molécule He_2 présentera trois électrons liants et un antiliant. Certains états excités de He_2 sont stables et ont été observés par spectroscopie. L'ion He_2^+ est stable, son énergie de dissociation $D_e = 3$ eV, la distance d'équilibre $R_e =$

= 1,08 Å. Ces valeurs sont proches des caractéristiques analogues de H_2. Sur les figures 33 et 34 on peut voir les diagrammes de différence entre les densités électroniques moléculaire et atomique pour les molécules H_2 et He_2. Dans le cas de la molécule stable (H_2) la densité électronique est la plus élevée dans l'espace internucléaire, alors qu'elle est peu élevée dans ce même espace pour la molécule instable (He_2).

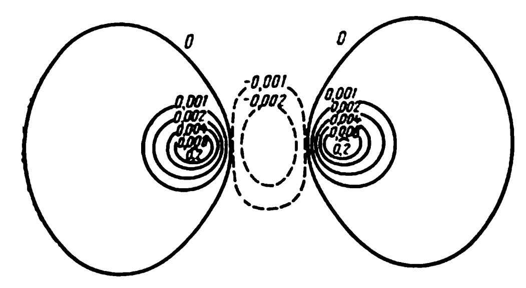


Fig. 34. Densité électronique différentielle pour la molécule He_2.

Molécule Li_2. La configuration de l'état fondamental

$$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)^2\ (\sigma 2s)^2$$

présente deux électrons liants en excès, d'où la formation d'une liaison simple. La molécule Li_2 est stable, l'énergie de dissociation $D_e = 1{,}09$ eV, la distance d'équilibre $R_e = 2{,}67$ Å. La longueur de la liaison de Li_2 est supérieure à celle de H_2 (0,74 Å) en raison de l'effet d'écran exercé sur le noyau par les électrons internes.

Lors de la formation de la molécule Li_2 les OA $1s$ du lithium ne présentent qu'un recouvrement insignifiant et l'énergie de l'OM $\sigma 1s$ se rapproche de celle de l'OA $1s$. La configuration électronique de Li_2 est souvent représentée comme $KK\ (\sigma 2s)^2$; cette écriture [KK désignant $(\sigma 1s)^2$] met en relief le fait que la formation de la molécule ne modifie que d'une manière peu significative l'énergie des électrons internes. En effet, on peut démontrer que la somme des distributions des OM liante et antiliante coïncide pratiquement avec une simple superposition des densités atomiques.

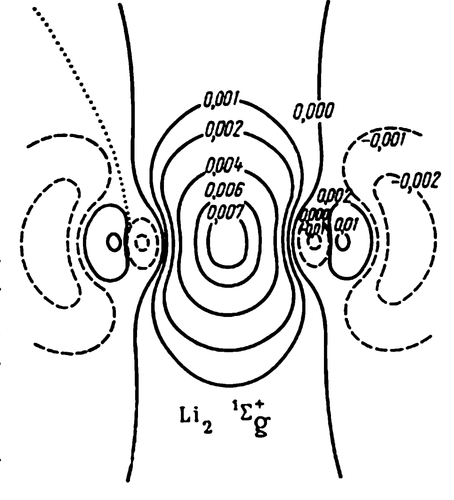


Fig. 35. Densité électronique différentielle pour la molécule Li_2.

On a représenté sur la figure 35 le diagramme de la densité électronique différentielle pour la molécule Li_2, qui se distingue essentiellement du diagramme analogue pour H_2 par l'apparition de plans nodaux.

La molécule Be_2 qui possède dans l'état fondamental la configuration électronique $KK\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2$, ne présente aucun excès d'électrons liants. Cette molécule n'a pas été observée expérimentalement. Ses états excités sont observables par spectroscopie.

Pour **la molécule B_2** la configuration de l'état fondamental a la forme

$$KK\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2\ (\pi 2p)^2,$$

ce qui témoigne de sa stabilité. Les orbitales moléculaires π sont dégénérées $\pi_z 2p = \pi_y 2p$, les électrons devant donc être disposés de façon à ce que la multiplicité de l'état soit maximale (règle de Hund). Cela fait que la configuration d'état fondamental est $KK\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2 \times \times (\pi_z 2p)^1\ (\pi_y 2p)^1$, les électrons placés sur les OM π_z et π_y possédant des spins parallèles. Il existe des preuves expérimentales de la triplicité de l'état fondamental de B_2, mais ces résultats ne sont pas incontestables. Une démonstration théorique récente prouve que la configuration $KK\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^1\ (\pi 2p)^2\ (\sigma 2p)^1$ possède une énergie plus basse que celle donnée ci-dessus. Le problème de la multiplicité de l'état fondamental de la molécule B_2 ne peut donc être considéré comme définitivement élucidé.

La molécule C_2 possède une configuration à 4 électrons liants en excès $KK\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2\ (\pi 2p)^4$, d'où l'existence d'une double liaison. Comme on l'a déjà fait remarquer, les énergies des OM $\pi 2p$ et $\sigma 2p$ sont voisines en valeur et la molécule C_2 pourrait donc posséder la configuration $KK\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2\ (\pi 2p)^3\ (\sigma 2p)^1$, pour laquelle l'état triplet est possible. Selon les résultats expérimentaux, la molécule C_2 est diamagnétique : ce fait parle en faveur de la première configuration $\pi\ (2p)^4$.

Dans le cas de **la molécule N_2**, la configuration $KK\ (\sigma 2s)^2 \times \times (\sigma^* 2s)^2\ (\pi 2p)^4\ (\sigma 2p)^2$ à 6 électrons liants excédentaires fait penser à l'existence d'une triple liaison :N≡N:. La figure 36 donne le diagramme de corrélation des niveaux moléculaires de la molécule d'azote, ainsi que son spectre photoélectronique *). On peut se rendre compte que les représentations qualitatives des orbitales moléculaires sont en bon accord avec les données expérimentales.

Molécule O_2. La configuration

$$KK\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2\ (\sigma 2p)^2\ (\pi 2p)^4\ (\pi^* 2p)^2$$

est celle de l'état fondamental de la molécule O_2. L'étude spectroscopique montre que dans les molécules O_2 et F_2 l'orbitale moléculaire $\sigma 2p$ se trouve plus bas que l'OM $\pi 2p$. Les 4 électrons liants forment

*) La méthode de spectroscopie photoélectronique s'appuie sur la mesure du spectre énergétique des électrons éjectés d'une matière bombardée par des rayons ou particules monoénergétiques. Les énergies des électrons éjectés sont rigidement liées à l'énergie des couches atomiques ou moléculaires correspondantes du corps étudié.

une double liaison. Les électrons de l'orbitale moléculaire π^*2p ont les spins parallèles (conformément à la règle de Hund), ce qui fait que l'état fondamental de la molécule d'oxygène est triplet. Une structure électronique semblable est celle de la molécule S_2. La triplicité de l'état fondamental de la molécule O_2 se traduit par le fait de posséder un moment magnétique, l'oxygène moléculaire

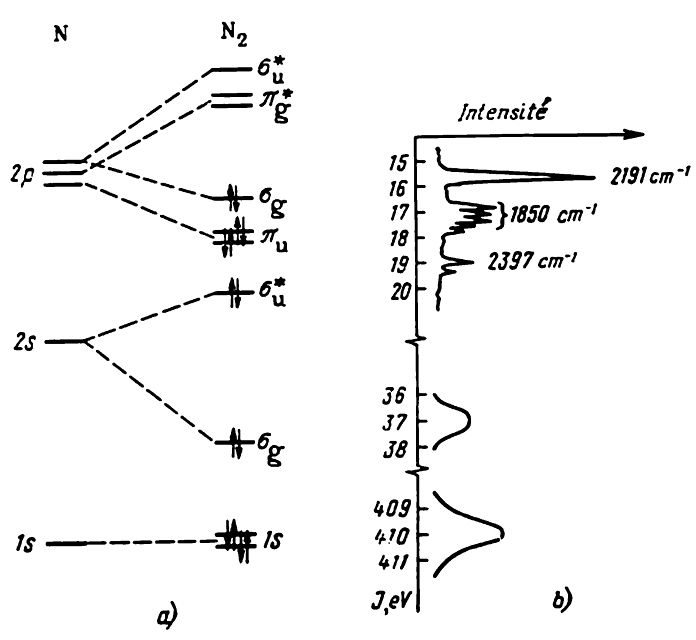


Fig. 36. Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires (*a*) et spectre photoélectronique de la molécule N_2 (*b*).

étant un paramagnétique. En effet, l'oxygène liquide est attiré par les pôles d'un aimant, tout comme de la raclure métallique. L'oxygène est un des rares liquides présentant cette propriété étonnante. Lorsque la théorie des molécules n'en était qu'à ses débuts, il y a eu une sorte de compétition entre la méthode des orbitales moléculaires et celle des schémas valentiels. La méthode des orbitales moléculaires explique le paramagnétisme de la molécule O_2 d'une façon fort simple. La méthode de Heitler et London ne fournit aucun procédé simple et clair qui conduirait au même résultat.

Les molécules F_2 et Ne_2 ont les configurations respectives

$$KK\,(\sigma 2s)^2\,(\sigma^* 2s)^2\,(\sigma 2p)^2\,(\pi 2p)^4\,(\pi^* 2p)^4$$

et

$$KK\,(\sigma 2s)^2\,(\sigma^* 2s)^2\,(\sigma 2p)^2\,(\pi 2p)^4\,(\pi^* 2p)^4\,(\sigma^* 2p)^2.$$

Dans la molécule F_2 on trouve une liaison simple. La molécule Ne_2 n'a jamais été détectée.

Il est possible d'introduire une définition numérique approchée de la *multiplicité de liaison* *), en accord avec les conceptions chimiques de la nature des liaisons dans les molécules homonucléaires:

$$P = \frac{n - n^*}{2}, \tag{4.148}$$

où P est la multiplicité de liaison, n et n^* étant les nombres respectifs d'électrons occupant les OM liantes et antiliantes.

On a reporté au *Tableau 15* les énergies de dissociation, les états d'équilibre et les multiplicités de liaison des molécules homonucléaires de la première période. On y voit que l'énergie de dissociation augmente et la distance d'équilibre diminue avec l'accroissement de l'ordre de liaison. C'est l'énergie de dissociation qui est le critère de la nature liante ou antiliante d'une orbitale moléculaire donnée. Ainsi, la plus haute OM occupée de N_2 est liante. En effet, l'énergie de dissociation de N_2 est plus élevée que celle de N_2^+. Dans la molécule d'oxygène la plus haute orbitale moléculaire est antiliante, ce qui est également confirmé par la comparaison des énergies de dissociation de O_2 et de O_2^+. Notons que l'énergie totale de la molécule ne peut servir de critère pour distinguer les OM liantes et antiliantes. Les deux types d'OM contribuent à diminuer l'énergie totale de la molécule.

Tableau 15

Propriétés de l'état fondamental des molécules homonucléaires

Molécule	Multiplicité de liaison	D_e, eV	R_e, Å	Molécule	Multiplicité de liaison	D_e, eV	R_e, Å
H_2^+	$^1/_2$	2,8	1,06	C_2	2	6,4	1,24
H_2	1	4,75	0,74	N_2^+	$2^1/_2$	8,9	1,12
He_2^+	$^1/_2$	3,0	1,08	N_2	3	9,9	1,10
He_2	0	—	—	O_2^+	$2^1/_2$	6,6	1,12
Li_2	1	1,1	2,67	O_2	2	5,2	1,21
Be_2	0	—	—	F_2	1	1,4	1,42
B_2	1	3,0	1,59	Ne_2	0	—	—

PROBLÈME 4.9. Laquelle des deux molécules possède-t-elle la plus grande énergie de dissociation: a) Li_2 ou Li_2^+; b) C_2 ou C_2^+; c) O_2 ou O_2^-; d) N_2^+ ou N_2^-; e) F_2 ou F_2^+?

PROBLÈME 4.10. Ecrire les fonctions d'onde d'état fondamental de la molécule F_2 selon la méthode des orbitales moléculaires et celle des liaisons de valence.

*) C'est G. Herzberg qui l'a introduite le premier.

4.7. ORBITALES MOLÉCULAIRES DES MOLÉCULES DIATOMIQUES HÉTÉRONUCLÉAIRES

Dans les molécules composées de deux atomes différents (molécules diatomiques hétéronucléaires) les orbitales moléculaires sont asymétriques. Dans les OM liantes, les coefficients des orbitales atomiques des atomes à plus grande électronégativité sont les plus élevés. Pour les OM antiliantes, la contribution des atomes plus électronégatifs est moindre. Ainsi, le calcul de la molécule HF en base slatérienne minimale fournit les OM suivantes (par ordre de croissance de leur énergie):

$$1\sigma = 0{,}997\ (1s_F) + 0{,}013\ (2s_F) + 0{,}002\ (2p\sigma_F) - 0{,}031\ (1s_H);$$
$$2\sigma = -0{,}240\ (1s_F) + 0{,}955\ (2s_F) + 0{,}110\ (2p\sigma_F) + 0{,}160\ (1s_H);$$
$$3\sigma = 0{,}076\ (1s_F) - 0{,}429\ (2s_F) + 0{,}717\ (2p\sigma_F) + 0{,}520\ (1s_H);$$
$$1\pi = (2p\pi_F).$$

Le diagramme de la figure 37 montre, en partant de la forme des orbitales et de leurs énergies respectives, comment les niveaux énergétiques des atomes individuels deviennent orbitales moléculaires de la molécule HF. Sur la figure 38, les courbes de la densité électronique différentielle laissent voir que l'association en molécule des atomes H et F correspond à un déplacement de la densité électronique à partir des zones périphériques vers l'espace internucléaire, ce qui explique la bonne stabilité de la molécule HF.

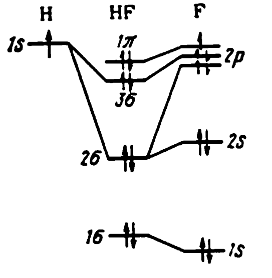


Fig. 37. Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires de la molécule HF.

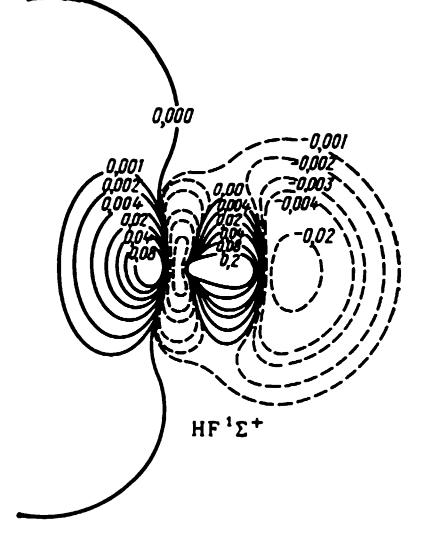


Fig. 38. Courbes de contour de la densité électronique différentielle pour la molécule hétéronucléaire HF.

Les orbitales des molécules hétéronucléaires sont liantes ou antiliantes suivant des critères qui ne sont pas tout à fait les mêmes que dans le cas des molécules homonucléaires. On détermine la nature liante ou antiliante d'une orbitale selon les courbes de densité différentielle: l'orbitale est liante si la densité électronique est plus élevée sur la liaison que dans les atomes individuels; si c'est le contraire qui se produit, l'orbitale est antiliante.

Le diagramme de corrélation pour une molécule diatomique hétéronucléaire se construit de façon analogue à celui d'une molécule homonucléaire, en partant de calculs et de données spectrales.

On trouve dans le *Tableau 16*, à côté des résultats expérimentaux, les valeurs calculées du moment dipolaire et de certaines autres caractéristiques des molécules hétéronucléaires.

Tableau 16

Comparaison des caractéristiques calculées et expérimentales de certaines molécules hétéronucléaires

Molécule	R_e, u. a.		D_e, eV		μ, D		Potentiel d'ionisation, eV	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
LiF	2,941	2,955	4,08	5,95	6,30	6,28	13,02	—
LiH	3,034	3,015	1,49	2,52	5,89	5,88	7,02	6,50
HCl	2,409	2,410	3,48	4,62	—	—	11,84	12,74
HF	1,696	1,733	4,38	6,12	1,83	1,82	14,54	15,77
CO	2,08	2,132	7,84	11,23	—0,08	—0,11	14,98	14,01

L'accord entre les calculs théoriques et les données expérimentales est le meilleur dans le cas des distances d'équilibre. La méthode de Roothaan fournit de bons résultats pour la structure géométrique, même avec la base minimale. Par contre, la profondeur du puits de potentiel (énergie de dissociation), le moment dipolaire et certaines autres caractéristiques physiques sont particulièrement sensibles aux dimensions de la base et aux corrections de corrélation.

Calcul du moment dipolaire de la molécule CO

Mode de calcul	μ, D
Base minimale	-0,464 *)
Base étendue	0,361
Méthode de Hartree-Fock, limite	0,280
Méthode de Hartree-Fock + 138 configurations biexcitées	0,173
Méthode de Hartree-Fock + 138 configurations biexcitées + 68 configurations monoexcitées	-0,08

*) Le signe « — » veut dire que le moment dipolaire est dirigé de l'oxygène vers le carbone.

Une illustration en est fournie par différents calculs du moment dipolaire pour la molécule CO.

Le signe correct du moment dipolaire n'a pu être obtenu qu'après avoir pris en considération 138 configurations biexcitées et 68 configurations monoexcitées. La direction du moment dipolaire de la molécule répond à la structure $C^-—O^+$, ce qui n'est pas conforme à l'électronégativité des atomes, mais s'accorde avec la structure $:^-C \equiv O^+:$ avec une triple liaison.

4.8. THÉORÈME DU VIRIEL ET NATURE DE LA LIAISON CHIMIQUE

Les relations suivantes se vérifient pour les molécules dans l'état stationnaire:

$$\langle V \rangle = 2E; \ \langle T \rangle = -E, \qquad (4.149)$$

où E est l'énergie du système dans sa configuration nucléaire stable; T et V sont respectivement les moyennes de l'énergie cinétique interne et de l'énergie potentielle du système. On ne tient pas compte du mouvement rotatif et de translation du système entier.

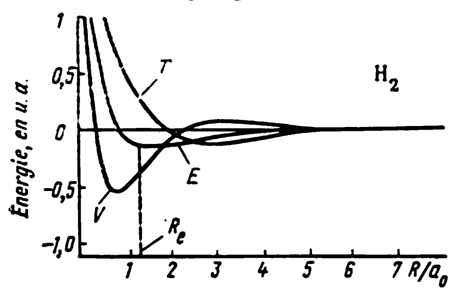


Fig. 39. Energies totale E, cinétique T et potentielle V en fonction de la distance internucléaire R dans la molécule H_2.

On déduit de (4.149) la relation

$$\langle V \rangle = -2 \langle T \rangle. \qquad (4.150)$$

Les formules (4.149) et (4.150) constituent le *théorème du viriel* pour les molécules (pour l'atome voir le problème 2.8). Le théorème du viriel définit certaines relations existant entre les énergies totale, cinétique et potentielle, relations qui doivent se vérifier dans tout calcul d'un système moléculaire.

Examinons l'influence exercée par les exigences du théorème du viriel sur la formation de la liaison chimique dans la molécule d'hydrogène H_2.

Le fait de représenter les énergies totale E, potentielle V et cinétique T en fonction de la distance internucléaire R (fig. 39) permet de se rendre compte que la liaison chimique (diminution de l'énergie totale du système moléculaire par rapport à l'énergie des atomes libres) apparaît déjà à des distances internucléaires R assez élevées, la diminution de l'énergie totale E étant complètement due dans ce cas au décroissement de l'énergie cinétique T. Au voisinage de l'état d'équilibre le théorème du viriel impose que se vérifient les

relations (4.150) et (4.149) : cela fait qu'à proximité de R_e l'énergie potentielle baisse brusquement, alors que l'énergie cinétique augmente. Cette augmentation de l'énergie cinétique T, lorsque les noyaux se rapprochent de la distance d'équilibre, s'explique par le passage de la densité électronique des zones périphériques à l'emplacement de la liaison : on le voit nettement sur les diagrammes différentiels de la densité électronique des molécules diatomiques (fig.33, 35, 38). L'augmentation de la charge électronique sur la liaison conduit à son tour à la diminution de l'énergie potentielle V.

Tous ces processus sont simultanés. Le théorème du viriel joue ici le rôle de régulateur en maintenant de façon constante l'équilibre nécessaire entre T et V, s'opposant à une diminution ou une augmentation illimitées d'une de ces grandeurs.

4.9. THÉORÈME ÉLECTROSTATIQUE

Dans tout système, l'hamiltonien qui ne dépend pas explicitement du temps, renferme toujours tels ou tels paramètres. Ainsi, l'hamiltonien d'une molécule de type (4.1) comporte en guise de paramètres les distances internucléaires. On peut également considérer comme paramètres les charges nucléaires Z_i, la masse électronique m_e, la constante de Planck $\hbar$, etc. De ces paramètres dépendront les nombres propres E_n et les fonctions d'onde propres Ψ_n de l'hamiltonien :

$$\mathrm{H}(\lambda)\,\Psi_n(\lambda) = E_n(\lambda)\,\Psi_n(\lambda). \qquad (4.151)$$

Il existe une relation exprimant la variation du nombre propre E_n suivant le paramètre λ :

$$\frac{\partial E_n(\lambda)}{\partial\lambda} = \int \Psi_n^*(\lambda)\,\frac{\partial \mathrm{H}(\lambda)}{\partial\lambda}\,\Psi(\lambda)\,d\tau. \qquad (4.152)$$

Déduite indépendamment l'un de l'autre par H. Hellmann et R. Feynman, la relation (4.152) porte le nom de *théorème de Hellmann-Feynman* *).

PROBLÈME 4.11. Déterminer les moyennes $\overline{T}$ et $\overline{V}$ en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman (comme paramètres, prendre la charge Z et la masse de l'électron).

---

*) H. Hellmann (1906-1943), physicien allemand, auteur d'une remarquable série de travaux relatifs à la chimie quantique. Lorsque les nazis sont venus au pouvoir en Allemagne, H. Hellmann s'installe en U.R.S.S. C'est là qu'il publie en 1936 sa monographie « Chimie quantique » où le théorème (4.152) est déduit pour la première fois.

R. Feynman (né en 1918), physicien américain renommé. Prix Nobel 1965 pour son apport fondamental à la théorie quantique du champ. L'ouvrage « Forces à l'intérieur de la molécule », dans lequel il a démontré, indépendamment de Hellmann, le théorème (4.152), était son diplôme d'études supérieures.

PROBLÈME 4.12. Le potentiel d'oscillation des molécules est souvent approché par le potentiel de Morse:

$$u(r) = A\left(e^{-2\alpha r} - 2e^{-\alpha r}\right).$$

Les niveaux énergétiques d'une particule se déplaçant dans ce potentiel sont donnés par

$$E_n = -A\left[1 - \frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2m_eA}}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]^2.$$

Déterminer les moyennes des énergies cinétique et potentielle d'une telle particule.

R. Feynman et H. Hellmann ont appliqué le théorème (4.152) à l'étude des forces agissant dans la molécule. Ils ont utilisé comme paramètres les coordonnées nucléaires $\vec{R}_\alpha$ $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$.

L'opérateur énergie cinétique des électrons ne dépendant pas explicitement de la distance internucléaire $R_{\alpha\beta}$, on peut écrire le théorème de Hellmann-Feynman (4.152) pour une molécule sous la forme

$$\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_\alpha} = Z_\alpha \int \rho(\vec{r})\, \frac{(\vec{R}_\alpha - \vec{r})}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|^3}\, dV + \sum_{\beta(\neq\alpha)} Z_\alpha Z_\beta \frac{(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)}{R^3_{\alpha\beta}}, \qquad (4.153)$$

$\rho(\vec{r}) = \Psi^*\Psi$ étant la densité électronique.

La dérivée $\frac{\partial E}{\partial R_\alpha}$ décrit la force appliquée au noyau α de la molécule. Sa composante suivant un des axes de coordonnées est donnée par

$$F_{x\alpha} = -Z_\alpha \int \rho(\vec{r})\, \frac{(x_\alpha - x)}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|^3}\, dV + \sum_{\beta(\neq\alpha)} Z_\alpha Z_\beta \frac{(x_\alpha - x_\beta)}{R^3_{\alpha\beta}}. \qquad (4.154)$$

Il découle de (4.153) et (4.154) que la force agissant sur le noyau α peut être considérée d'une manière purement électrostatique, en tant que somme de l'interaction électrostatique du noyau α avec le nuage électronique de densité $\rho(\vec{r})$ et avec d'autres noyaux porteurs de la charge Z_β, ce qui est exprimé par le second terme de l'équation (4.154). C'est pour cela que le théorème de Hellmann-Feynman, écrit sous la forme (4.153), est appelé *théorème électrostatique*.

L'estimation électrostatique de la force appliquée au noyau n'est possible que dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Le mouvement rapide des électrons à l'intérieur de la molécule leur permet de réagir « instantanément » à toute modification de la configuration nucléaire. Les noyaux sont donc capables de « sentir » non des électrons individuels, mais le nuage électronique, distribué dans l'espace avec la densité $\rho(\vec{r})$.

Il faut noter que l'erreur d'évaluation de la force calculée d'après (4.153) dépend considérablement de la précision du calcul de la densité électronique.

Pour une molécule diatomique l'espace peut être divisé en *région liante*, où la densité électronique crée des forces agissant sur les noyaux

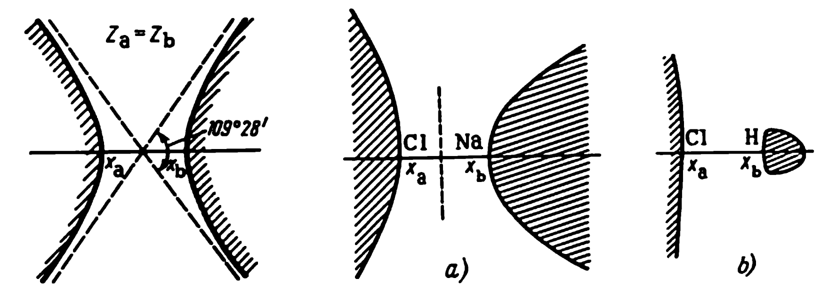


Fig. 40. Régions liante et antiliante (hachurée) d'une molécule diatomique AB.

Fig. 41. Régions liante et antiliante (hachurée) des molécules NaCl (*a*) et HCl (*b*).

de façon à les rapprocher, et *région antiliante*, où les forces appliquées aux noyaux tendent à les éloigner l'un de l'autre. La surface limite séparant les deux régions est définie par la condition

$$F_{xa} = F_{xb}. \tag{4.155}$$

En partant de la formule (4.153), il est facile de démontrer que pour une molécule diatomique homonucléaire cette surface a la forme d'un hyperboloïde à deux plans. Les figures 40 et 41 montrent, sur le plan, les régions liantes et antiliantes pour quelques molécules. On voit que la zone liante est concentrée dans l'espace internucléaire. La charge existant dans cette zone tend à rapprocher les noyaux l'un de l'autre, alors que la charge électronique de la zone extérieure tend à les éloigner et cette zone est, naturellement, antiliante. Ces images peuvent être confrontées aux diagrammes de la densité électronique différentielle (fig. 38). Lorsque les atomes, en se rapprochant, ont atteint la distance d'équilibre, on assiste à un transfert partiel de la densité électronique des zones antiliantes vers la zone liante. Alors la charge électronique est partagée entre les deux régions de telle sorte que les forces tendant à rapprocher et à éloigner les noyaux soient égales.

CHAPITRE 5

THÉORIE DE LA STÉRÉOCHIMIE

Le plus important objectif de la stéréochimie théorique est de décrire et de prédire la structure géométrique des molécules et des différentes particules qu'elles forment (ions, radicaux, complexes, etc.). En principe, toute information sur la structure moléculaire (longueurs de liaison, angles de valence, angles des plans) peut être

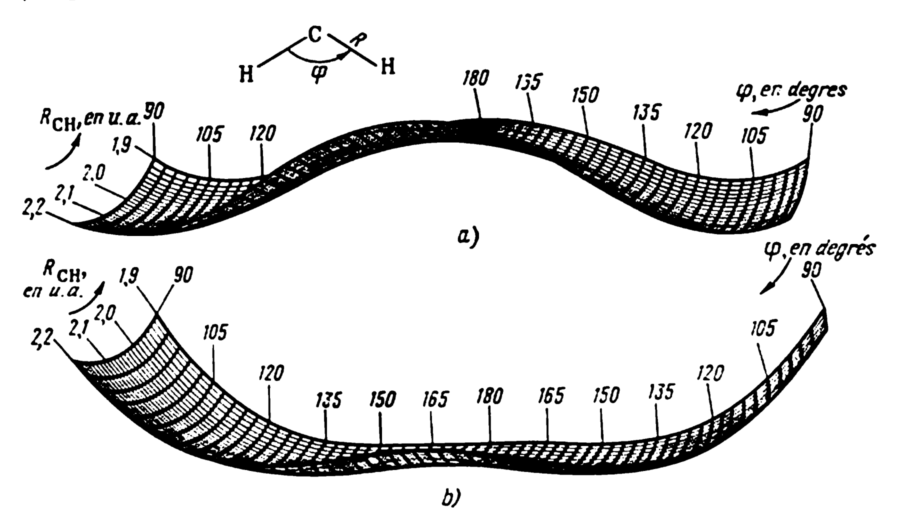


Fig. 42. Surfaces d'énergie potentielle de la molécule de méthylène CH_2 dans les coordonnées R (longueur de la liaison CH) et φ (angle HCH) :
a — $^1A_1$ premier état singulet excité; b—$^1B_1$ état singulet fondamental.

obtenue par calcul direct, en utilisant, par exemple, la méthode des orbitales moléculaires (voir le chapitre 4), à l'aide d'une série de calculs où l'on ferait varier d'une façon complète tous les paramètres indiqués. Dans le cas d'une molécule à Q atomes et en l'absence d'éléments de symétrie, le nombre de coordonnées internes indépendantes qui sont à varier est égal à $3Q-6$. En construisant

la fonction de l'énergie totale d'une molécule suivant toutes les coordonnées internes interindépendantes $E = f(q_1, q_2, \ldots, q_{(3Q-6)})$ et en trouvant le point qui correspond à la valeur minimale de cette fonction, on obtient la structure théoriquement attendue.

Pour prédire les caractéristiques géométriques d'une molécule à 5 atomes, dépourvue d'éléments de symétrie, une telle approche implique la construction d'une hypersurface décadimensionnelle $E = f(q_1, \ldots, q_{10})$. La figure 42 présente un cas plus simple : calcul de l'énergie totale de la molécule symétrique triatomique de méthylène dans son état électronique fondamental en fonction de la longueur de la liaison C—H et de l'angle intérieur φ.

Les résultats de ce calcul et de certains autres calculs bien compliqués reproduisent assez fidèlement et parfois même corrigent les données expérimentales relatives à la structure géométrique des molécules. Mais le but essentiel de ces calculs sont la vérification et l'appréciation de la précision des théories stéréochimiques semi-quantitatives et quantitatives, ces dernières reliant directement la formule structurale d'un composé chimique à la forme géométrique de sa molécule ou de son ion. Nous allons examiner la description de la structure géométrique des molécules suivant trois approches différentes: 1) hypothèse sur l'hybridation des orbitales atomiques; 2) théorie de la répulsion entre paires électroniques de valence; 3) théorie approchée des orbitales moléculaires.

5.1. THÉORIE DE L'HYBRIDATION

L'idée de l'hybridation des orbitales atomiques qui conditionnait l'orientation des orbitales de valence et, par conséquent, celle des liaisons chimiques de la molécule, a été introduite par L. Pauling *), dans les années 1930. La notion d'hybridation des orbitales est étroitement liée à la conception des orbitales moléculaires localisées.

5.1.1. Orbitales moléculaires localisées

Dans le cas général, les orbitales moléculaires des molécules polyatomiques sont des fonctions à plusieurs centres qui comprennent, dans l'approximation LCAO MO, les orbitales atomiques de plusieurs atomes. Une telle définition n'a pas de rapport direct avec

*) L. Pauling (né en 1901), chimiste américain éminent, un des rares savants à être couronné de deux prix Nobel (1954, prix de chimie; 1962, prix de la Paix). En 1970 L. Pauling s'est vu attribuer le prix Lénine international de la Paix. Il est un des créateurs de la méthode des liaisons de valence, de la théorie de l'hybridation, de la conception de la résonance, de l'électronégativité, etc. Il a apporté une immense contribution à la création de la biologie moléculaire (structure spiralée de la chaîne polypeptidique, existence de l'hémoglobine S, etc.).

la notion de liaison chimique de la théorie de la structure, où la liaison est une propriété locale ne se rapportant qu'à deux atomes voisins.

Mais il est possible de transformer les orbitales moléculaires délocalisées dues à la résolution des équations de Roothaan (les *OM* dites *canoniques*) en une autre forme où les OM seraient localisées à l'emplacement de certaines liaisons (ou fragments) de la molécule. Les orbitales moléculaires de cette espèce sont appelées *localisées* et désignées par le sigle OML. Si une molécule renferme N électrons placés sur $n = N/2$ OM doublement occupées, sa fonction d'onde totale peut s'écrire sous forme du déterminant

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \times$$

$$\times \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\,\alpha(1) & \varphi_1(1)\,\beta(1) & \ldots & \varphi_n(1)\,\alpha(1) & \varphi_n(1)\,\beta(1) \\ \varphi_1(2)\,\alpha(2) & \varphi_1(2)\,\beta(2) & \ldots & \varphi_n(2)\,\alpha(2) & \varphi_n(2)\,\beta(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_1(N)\,\alpha(N) & \varphi_1(N)\,\beta(N) & \ldots & \varphi_n(N)\,\alpha(N) & \varphi_n(N)\,\beta(N) \end{vmatrix}. \tag{5.1}$$

C'est V. Fock qui a souligné encore en 1930, dans son premier article sur la structure de l'atome où a été introduite la fonction d'onde antisymétrisée (5.1), que les orbitales moléculaires $\varphi_1, \ldots, \varphi_n$ n'étaient pas les seules à pouvoir être utilisées dans le déterminant ci-dessus. La valeur de la fonction d'onde totale Ψ demeurera constante, si l'on soumet les OM canoniques φ_1 à une transformation linéaire orthogonale (unitaire), répondant à la condition

$$\lambda_i = \sum_j T_{ij}\varphi_j, \tag{5.2}$$

où λ_i sont les nouvelles OM et T_{ij} sont les éléments d'une matrice, pour laquelle

$$|\,T_{ij}\,|^2 = 1. \tag{5.3}$$

PROBLÈME 5.1. Soit $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\,\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\,\varphi_1(2)]$. S'assurer de l'unitarité de la transformation et trouver les nouvelles λ avec $T = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$.

Le nombre de transformations unitaires possibles est certainement élevé, mais nous ne nous intéresserons qu'à celles qui permettent la localisation des orbitales moléculaires, leur concentration à l'em-

placement des liaisons chimiques ou dans certaines zones de la molécule. On peut le faire en appliquant des contraintes supplémentaires. Il est naturel d'appliquer aux orbitales moléculaires la condition d'interaction (de répulsion) minimale de toutes les paires électroniques de la molécule en tant que critère de la localisation

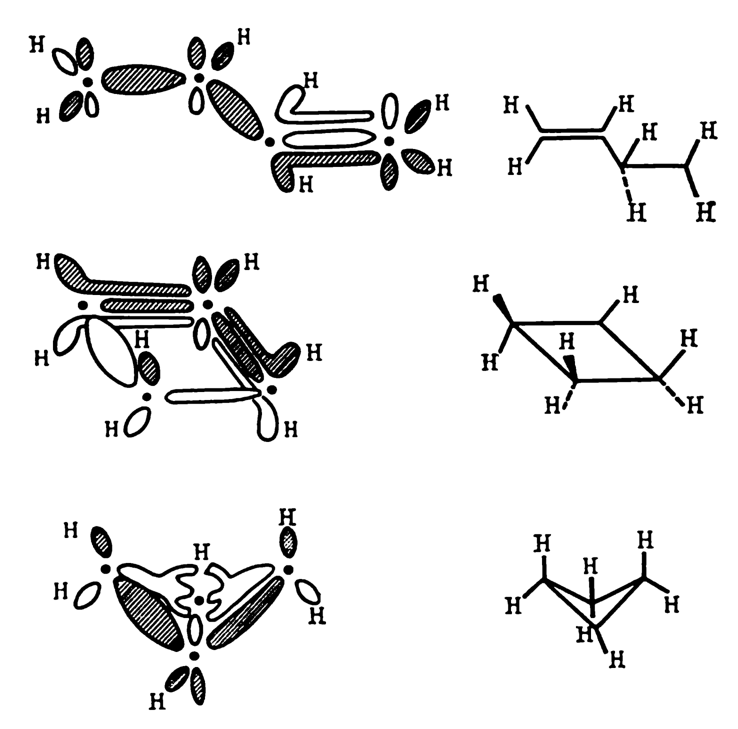


Fig. 43. Forme des orbitales moléculaires localisées pour quelques structures du cation $C_4H_7^+$.

maximale (Lennard-Jones, Edmiston, Ruedenberg). Pour deux électrons occupant deux orbitales λ_i et λ_j cette interaction sera définie comme

$$\int \int \lambda_i^2 (1) \frac{1}{r_{12}} \lambda_j^2 (2)\, d\tau_1\, d\tau_2 = \langle \lambda_i^2 \mid \lambda_j^2 \rangle, \qquad (5.4)$$

et, pour toutes les paires électroniques,

$$\sum_{i<j} \sum \langle \lambda_j^2 \mid \lambda_i^2 \rangle. \qquad (5.5)$$

Ainsi, c'est la valeur minimale de l'expression (5.5) qui est la condition de la localisation maximale. Les orbitales localisées occupent le moindre volume et l'interaction de deux électrons oc-

cupant une même orbitale moléculaire localisée est donc maximale. L'échange entre les orbitales moléculaires localisées différentes doit être minimal. Les OML de molécules polyatomiques saturées sont représentées sur la figure 43, où la localisation des orbitales moléculaires dans les liaisons est montrée.

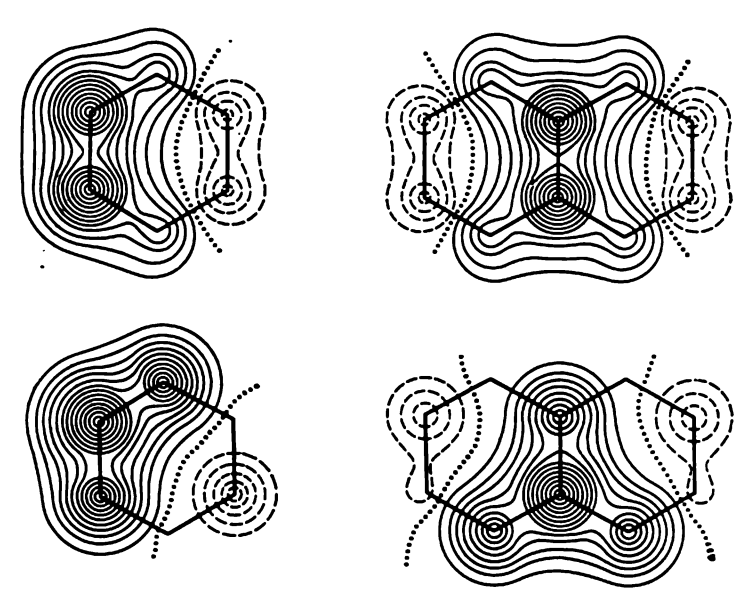


Fig. 44. Forme des orbitales moléculaires π localisées pour les molécules de benzène et de naphtalène. Les traits continus montrent les parties positives des OM, les traits discontinus les parties négatives, les pointillés correspondent aux lignes nodales des OM.

Il est à noter que pour les molécules dépourvues de liaisons multiples conjuguées, telles que présentées sur la figure 43, le critère de localisation (5.4), ainsi que les autres critères possibles, conduit à un seul lot d'OML. Les systèmes insaturés peuvent présenter plusieurs lots d'OML répondant aux différentes structures de résonance ; ainsi, la figure 44 montre les ensembles d'orbitales moléculaires localisées de deux hydrocarbures aromatiques.

On y voit qu'une orbitale localisée π n'est pas centrée sur deux centres d'une façon complète. Une partie de sa densité électronique est appropriée par deux atomes voisins. Dans le cas de certaines molécules (azulène, anthracène, naphticène, pyrène, ...) un lot d'orbitales moléculaires localisées ne peut être rattaché à une seule structure de résonance. Les OML de ces molécules sont à 3 centres. On trouve sur la figure 44 les OML de cette espèce pour le benzène et le naphtalène.

5.1.2. Orbitales moléculaires localisées et conception d'hybridation des orbitales atomiques

On va voir comment on passe des orbitales moléculaires canoniques du méthane à ses orbitales moléculaires localisées. Après avoir choisi le système de coordonnées comme c'est montré sur la figure 45, on procède au calcul direct par la méthode LCAO pour aboutir au système d'équations ci-dessous relatives aux énergies et aux orbitales moléculaires des électrons de valence. Les symboles H_a, H_b, etc., sont introduits pour les fonctions 1*s* de l'atome d'hydrogène correspondant:

(t_2) ψ_2 ψ_3 ψ_4 ; (a_1) ψ_1

$$\begin{aligned}
\Psi_1 &= A\,(2s) + B\,(H_a + H_b + H_c + H_d);\\
\Psi_2 &= A\,(2p_x) + B\,(H_a - H_b + H_c - H_d);\\
\Psi_3 &= A\,(2p_y) + B\,(-H_a - H_b + H_c + H_d);\\
\Psi_4 &= A\,(2p_z) + B\,(-H_a + H_b + H_c - H_d).
\end{aligned} \qquad (5.6)$$

La triple dégénérescence des orbitales t_2 (voir le chapitre 6) résulte de la symétrie tétraédrique de la molécule. Les données obtenues par spectroscopie photoélectrique confirment que, dans la molécule, il n'y a que deux niveaux énergétiques: le premier potentiel d'ionisation (13,2 eV) correspond au détachement d'un électron appartenant à une des orbitales t_2; le second (22,1 eV) correspond au détachement depuis l'orbitale Ψ_1.

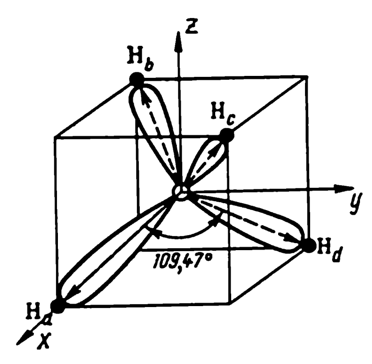


Fig. 45. Orientation spatiale des orbitales hybridées sp^3 de la molécule de méthane.

Les orbitales moléculaires canoniques sont totalement délocalisées, comme on le voit dans (5.6), sur tous les atomes d'hydrogène de la molécule et ne sont concentrées sur aucune des liaisons C—H. En utilisant le minimum de la relation (5.5), on peut passer aux orbitales moléculaires localisées du méthane qui sont données dans le *Tableau 17*.

En comparant les orbitales moléculaires localisées du *Tableau 17* avec les orbitales moléculaires canoniques, on s'aperçoit qu'à la différence de ces dernières chacune des orbitales moléculaires localisées ne possède que deux centres, étant de la sorte nettement localisée sur la liaison C—H correspondante. Ce résultat est tout à fait conforme à l'idée d'une liaison chimique bicentrique. Mais la formation d'une telle liaison entre deux atomes H et C voisins requiert la participation de plusieurs orbitales atomiques différentes du carbone. Il est

Tableau 17

Orbitales moléculaires localisées de la molécule de méthane

Atome	OA	λ_1 (CH_a)	λ_2 (CH_b)	λ_3 (CH_c)	λ_4 (CH_d)
C	$2s$	0,4089	0,4089	—0,4089	0,4089
	$2p_x$	0	0,5693	0,5693	0
	$2p_y$	0,6446	—0,3337	0,3337	0
	$2p_z$	0,2356	—0,2362	0,2362	0,7079
H_a	$1s$	0,5758	0	0	0
H_b	$1s$	0	0,5758	0	0
H_c	$1s$	0	0	—0,5758	0
H_d	$1s$	0	0	0	0,5758

alors préférable de remplacer ces plusieurs orbitales atomiques du carbone par une seule orbitale mixte (ou hybride), construite en tant que combinaison linéaire des orbitales atomiques faisant partie de l'orbitale moléculaire localisée (λ):

$$\lambda_i = A_i (\varphi_C)_i + B_i H_i, \tag{5.7}$$

où

$$(\varphi_C)_i = a_i (s) + b_i (p_x) + c_i (p_y) + d_i (p_z). \tag{5.8}$$

Compte tenu de l'orthogonalité des orbitales atomiques, on peut définir la contribution de chaque type d'orbitale atomique du carbone à son orbitale atomique hybridée φ_C comme

$$\varkappa_s = \frac{a_i^2}{a_i^2+b_i^2+c_i^2+d_i^2}; \quad \varkappa_p = \frac{b_i^2+c_i^2+d_i^2}{a_i^2+b_i^2+c_i^2+d_i^2}. \tag{5.9}$$

Calculons les valeurs de $\varkappa_s$ et de $\varkappa_p$ pour l'orbitale moléculaire localisée λ_4 du méthane. Elles sont, respectivement, de 0,25 et 0,75. En introduisant $\mu^2 = \frac{\varkappa_p}{\varkappa_s}$ et en effectuant la normalisation, on récrit

$$(\varphi_C)_i = N (s + \mu p_i). \tag{5.10}$$

Pour λ_4, $\mu = \sqrt{3}$ et l'orbitale atomique hybride correspondante

$$\varphi_C = \frac{1}{2}(s + \sqrt{3} p_z). \tag{5.11}$$

Une telle orbitale atomique hybride est désignée comme $s^{1/4}p^{3/4}$ (les fractions correspondent aux carrés des coefficients, c'est-à-dire, aux contributions des orbitales atomiques) ou comme orbitale sp^3. La représentation graphique de l'orbitale hybride sp^3 du carbone est donnée sur la figure 46. Les orbitales moléculaires localisées λ_1, λ_2, λ_3 peuvent être ramenées à la même forme après les transformations (5.10) et (5.11).

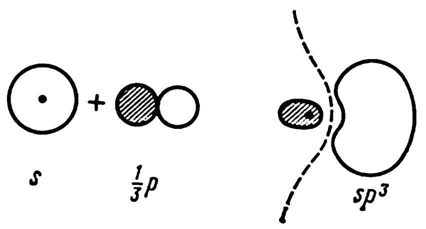


Fig. 46. Orbitale hybride sp^3 du carbone. Le trait interrompu représente la ligne nodale.

Si l'on dégage les orbitales hybrides du carbone des orbitales moléculaires localisées de l'éthane, du propane et des autres hydrocarbures saturés, on se rend compte que la contribution des fonctions *p* y est également supérieure à celle des fonctions *s* de trois fois environ ; ces orbitales hybrides du carbone se rattachent donc aussi au type sp^3. Il est ainsi possible de transférer les fonctions d'onde obtenues pour les orbitales hybrides du carbone d'une molécule saturée à une autre.

5.1.3. Hybridation et orientation spatiale des liaisons chimiques

Comme le montre la figure 46, une orbitale atomique hybride diffère d'une orbitale atomique hydrogénoïde par une forte concentration de la densité électronique dans une certaine direction spatiale. Il est naturel de présumer que c'est dans ces directions qu'apparaîtront les liaisons chimiques, lorsque s'effectuera le recouvrement des nuages électroniques des orbitales responsables de la liaison entre atomes. Sous une forme générale, cette idée est connue comme *principe du recouvrement maximal*: les liaisons chimiques les plus solides se forment dans les directions correspondant au plus grand recouvrement des orbitales atomiques. On peut donc, connaissant l'orientation relative des orbitales atomiques hybrides d'un atome, déterminer les directions des liaisons auxquelles ces orbitales donnent naissance. On va démontrer, comment on utilise la notion d'hybridation des orbitales atomiques afin de décrire la forme géométrique d'une molécule. Parallèlement, il sera utile de faire connaître une façon purement qualitative d'approcher la conception d'hybridation (L. Pauling, J. Slater).

Retournons à la molécule de méthane CH_4. Il est bien connu que sa structure est tétraédrique, toutes les quatre liaisons C—H étant équivalentes et le carbone y étant tétravalent. Il nous faut tout

d'abord passer de la configuration électronique de l'état fondamental

$$(1s)^2\,(2s)^2\,(2p_x)^1\,(2p_y)^1\,(2p_z)^0$$

qui présente deux électrons non accouplés, à la configuration excitée

$$(1s)^2\,(2s)^1\,(2p_x)^1\,(2p_y)^1\,(2p_z)^1.$$

Cette excitation est autorisée par les règles de sélection (voir 3.9) et demande une dépense énergétique de l'ordre de 96 kcal/mol (403 kJ/mol) qui est ensuite compensée par la formation de deux liaisons C—H supplémentaires, l'énergie de chacune valant 104 kcal/mol (437 kJ/mol). Mais les quatre liaisons que le carbone est désormais capable de former, ne peuvent être toutes équivalentes, car trois d'entre elles sont dues aux orbitales atomiques du type *p* et une aux orbitales atomiques du type *s*.

L'équivalence de toutes les liaisons C—H n'est possible qu'à condition de l'équivalence de toutes les orbitales atomiques du carbone. On y parvient en représentant les orbitales atomiques de valence du carbone non comme des pures fonctions *s* et *p*, mais en tant que leurs combinaisons linéaires:

$$\begin{aligned} LC_1 &= a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z; \\ LC_2 &= a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y + d_2 p_z; \\ LC_3 &= a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z; \\ LC_4 &= a_4 s + b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z. \end{aligned} \qquad (5.12)$$

Les orbitales atomiques hybrides doivent être normées et orthogonales:

$$\int (a_i s + b_i p_x + c_i p_y + d_i p_z)\,(a_j s + b_j s + c_j p_y + d_j p_z)\,d\tau = \delta_{ij}, \qquad (5.13)$$

ce qui, compte tenu de l'orthonormalité des orbitales atomiques, conduit au système d'équations suivant pour les coefficients rattachés aux orbitales atomiques:

$$\begin{aligned} &a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1; \\ &a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j = 0 \quad (i \neq j); \\ &i,\ j = 1,\ 2,\ 3,\ 4. \end{aligned} \qquad (5.14)$$

Le système (5.14) renferme 4 équations de normalisation et 6 conditions d'orthogonalité, soit au total 10 équations à 16 inconnues. Six coefficients peuvent donc être choisis arbitrairement. Le choix de trois d'entre eux ne conduit pratiquement qu'aux différentes orientations spatiales de tout le système de fonctions hybrides. Il n'y a donc que trois paramètres qui peuvent être définis d'une façon réellement arbitraire.

Il apparaît alors qu'il n'existe que trois façons de définir les paramètres arbitraires qui conduisent aux orbitales atomiques hybrides équivalentes (comportant les mêmes contributions des fonctions s et p).

P r e m i e r   p r o c é d é. $a_1 = b_1 = c_1 = d_1$. Dans ces conditions, la résolution de (5.14) donne

$$\begin{aligned} te_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z); \\ te_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z); \\ te_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z); \\ te_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z). \end{aligned} \tag{5.15}$$

Les orbitales (5.15) sont du type $s^{1/4}p^{3/4}$ ou sp^3. On les appelle aussi *tétragonales* (te), car, comme on le voit sur la figure 45, elles sont dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier. Vu le caractère orienté nettement prononcé des orbitales atomiques hybrides, on peut les assimiler à des vecteurs, dont l'orientation en coordonnées cartésiennes est définie par les valeurs des coefficients relatifs aux orbitales atomiques p_x, p_y, p_z. Les angles formés par les directions des orbitales atomiques hybrides sont calculables comme angles entre vecteurs. Un simple calcul montre que l'angle formé par les axes de deux orbitales atomiques hybrides sp^3 est égal à 109° 28′, tout comme dans un tétraèdre régulier:

$$\cos\theta\,(te_1,\ te_2) = \frac{1\cdot 1 - 1\cdot 1 - 1\cdot 1}{\sqrt{3}\cdot\sqrt{3}} = -1/3;\quad \theta = 109°28'.$$

PROBLÈME 5.2. Les fonctions hybrides (5.15) ne sont pas identiques à l'orbitale atomique hybride correspondante, obtenue par la méthode des orbitales moléculaires (5.11). Cela s'explique par l'orientation différente des orbitales hybrides par rapport aux axes de coordonnées. L'orbitale hybride (5.11) était orientée le long d'un des axes (axe z). Démontrer, qu'en faisant coïncider l'axe z (fig. 45) avec la direction d'une des orbitales hybrides, on donnera à l'orbitale te_1 de (5.15) la forme (5.11).

D e u x i è m e   p r o c é d é. $a_1 = b_1 = c_1$; $d_1 = 0$. Cette définition des paramètres arbitraires conduit à trois orbitales atomiques hybrides équivalentes du type $s^{1/3}p^{2/3}$ ou sp^2, dites aussi *trigonales* (tr):

$$\begin{aligned} tr_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}\,p_x); \\ tr_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}p_x + \frac{\sqrt{6}}{2}p_y\right); \\ tr_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{\sqrt{2}}{2}p_x - \frac{\sqrt{6}}{2}p_y\right); \\ \chi_4 &= p_z. \end{aligned} \tag{5.16}$$

Ces orbitales hybrides sp^2 se trouvent toutes dans un même plan et font entre elles les angles de 120°. Une orbitale atomique sp^2 a à peu près la même forme qu'une orbitale sp^3, mais plus serrée et allongée. Si l'on se réfère au principe du plus grand recouvrement, les liaisons formées par ces orbitales doivent être plus solides.

PROBLÈME 5.3. Déterminer l'angle formé par les axes des orbitales atomiques hybrides sp^2 et transformer les orbitales (5.16) de telle sorte qu'une d'elles est dirigée le long de l'axe y.

Troisième procédé. $a_1 = b_1$; $c_1 = d_1 = 0$.

Ces conditions mènent à deux orbitales atomiques hybrides du type $s^{1/2}p^{1/2}$ ou sp, appelées aussi *diagonales* (di), car elles sont diamétralement opposées (fig. 47):

$$\begin{aligned} \mathrm{di}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x); \\ \mathrm{di}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x); \\ \chi_3 &= p_y; \\ \chi_4 &= p_z. \end{aligned} \tag{5.17}$$

Nous avons donc obtenu trois types d'orbitales hybrides équivalentes, formées par des orbitales atomiques s et p. Il faut se rendre nettement compte du fait que l'hybridation des orbitales ne se rattache à aucun phénomène physique réel qui impliquerait une excitation des électrons avec transitions $s \rightarrow p$. Ce n'est qu'un procédé purement mathématique qui permet de reproduire assez fidèlement la forme de l'orbitale moléculaire localisée d'une molécule complexe dans les cas où cette orbitale est bien localisée sur la liaison, sans recourir pour autant à un calcul direct. L'orientation des orbi-

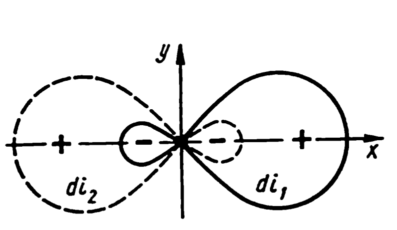


Fig. 47. OA hybridées sp.

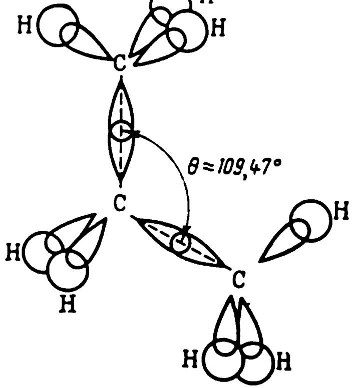


Fig. 48. Formation des liaisons par les OA hybridées sp^3 des carbones dans la molécule de propane.

tales atomiques hybrides est un moyen de pénétrer la forme géométrique des molécules, ainsi que certaines de leurs particularités stéréochimiques importantes. Examinons quelques exemples caractéristiques. Sur la figure 48 on trouve le schéma du recouvrement des orbitales qui provoque la formation de liaisons dans les molécules d'hydrocarbures saturés. Le recouvrement des orbitales atomiques hybrides sp^3 à l'emplacement des liaisons C—C conduit à la formation des orbitales moléculaires localisées du type σ, c'est-à-dire, symétriques par rapport à l'axe de liaison (voir 4.6). La rotation autour de cet axe n'est donc limitée que par les couplages électroniques à longue distance sur les orbitales des liaisons C—H. En effet, les barrières énergétiques de rotation sont très faibles pour les liaisons ordinaires. Dans l'éthane, où la barrière est connue avec la plus grande précision et où elle correspond à la différence d'énergies entre les conformations antipériplanaire I (la plus stable) et synpériplanaire II (la moins stable), sa valeur est de 2,9 kcal/mol (11,9 kJ/mol);

I II

Dans l'éthylène, chaque carbone n'a que trois voisins et forme avec eux des liaisons σ en utilisant trois orbitales atomiques hybrides sp^2 de type (5.16), qui sont équivalentes. Les orbitales atomiques non hybrides p_z de deux atomes sont à l'origine d'une orbitale moléculaire π. La formation d'une liaison multiple est illustrée par

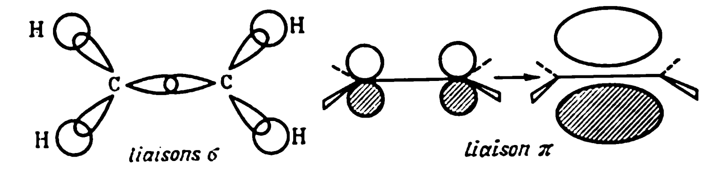


Fig. 49. Orbitales moléculaires de la molécule d'éthylène.

la figure 49. Notons une particularité importante des composés à liaisons π: c'est la rigidité de leur géométrie moléculaire. Le parallélisme des axes des orbitales atomiques p_z étant perturbé (fig. 50), l'intégrale de recouvrement diminue:

$$S_\theta = S_{\theta=0°} \cos\theta.$$

Lorsque $\theta = 90°$, $S_\theta = 0$: la liaison π n'existe plus. Cela équivaut à une perte de 30 à 70 kcal/mol (125 à 292 kJ/mol). Ainsi, l'énergie

de la liaison C—C de l'éthylène vaut 163 kcal/mol (681 kJ/mol), alors que celle de la liaison C—C de l'éthane est égale à 88 kcal/mol (368 kJ/mol). Si l'on néglige les faibles écarts observés entre les énergies des liaisons σ C—C dans l'éthane et dans l'éthylène, dus

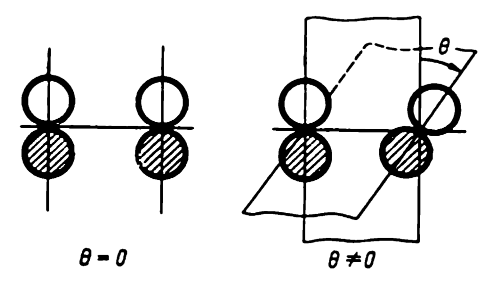


Fig. 50. Diminution du recouvrement entre les OA p après rotation d'un angle θ.

aux écarts de l'hybridation des orbitales atomiques, la différence des valeurs citées caractérise l'énergie de la liaison π.

Les barrières de rotation doivent donc avoir des valeurs élevées dans le cas des liaisons multiples, d'où la possibilité de l'isomérie géométrique (*cis-trans*), par exemple :

III (*isomère Z*) IV V (*isomère E*)

Dans les molécules à triples liaisons ou à doubles liaisons cumulées, où l'atome de carbone possède deux voisins, il forme des liaisons σ à l'aide d'orbitales atomiques hybrides *sp*. Il y apparaît, en outre, des liaisons 2π, dont les nuages électroniques sont orientés suivant deux plans mutuellement perpendiculaires (fig. 51). Une situation particulièrement intéressante existe dans les cumulènes. Une simple analyse de la structure des orbitales moléculaires localisées construites sur des orbitales atomiques hybrides fait penser à la possibilité de l'isomérie optique chez les dérivés de l'allène. Comme on le voit à l'exemple des structures VI et VII, les orbitales molécu-

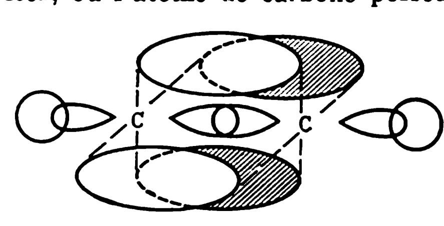


Fig. 51. Orbitales moléculaires σ et π de la molécule d'acétylène.

res π de l'allène peuvent se former par deux voies différentes:

VI VII

Géométriquement, la différence se rattache à la disposition relative des plans des groupes CH_2 terminaux. Dans le premier cas, une des orbitales atomiques p centrales du carbone ne participe pas à la conjugaison générale. La structure VII présente deux systèmes π orthogonaux. L'avantage de cette dernière structure découle des considérations générales, ainsi que des calculs concrets.

Les allènes substitués de structure VII peuvent donner des antipodes optiques, si les substituants sur les carbones sp^2 sont différents:

$R_1R_2C{=}C{=}CR_1R_2$ VIII A | $R_1R_2C{=}C{=}CR_1R_2$ IX $\bar{A}$

plan spéculaire

Pour la première fois de tels allènes optiquement actifs ont été obtenus dans les années 30 ($R_1{=}C_6H_5$, $R_2{=}i\text{-}C_{10}H_7$). Leur existence confirme la structure VII. Le passage d'un isomère optiquement actif à l'autre n'est possible que par l'intermédiaire d'une structure plane. Il a été démontré expérimentalement que pour l'allène cela correspond à une dépense énergétique de 73 kcal/mol, soit 305 kJ/mol.

PROBLÈME 5.4. Quelle conclusion générale sur la corrélation entre la structure géométrique de la molécule et le nombre de doubles liaisons dans les cumulènes $CH_2\,({=}C{=})_nCH_2$ peut-on tirer de l'étude de leur structure électronique faisant appel à l'hybridation des orbitales atomiques?

5.1.4. Orbitales atomiques hybrides non équivalentes

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que des orbitales atomiques hybrides équivalentes dans lesquelles les contributions respectives des fonctions s et p sont les mêmes. Lors de la formation des

CH_3Br (Br, H, H, H; X)

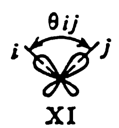
liaisons, ces orbitales conduisent aux angles de valence de 109°28′, 120° et 180°. Les valeurs énumérées sont les plus fréquentes dans

les composés les plus divers, mais on se heurte assez souvent à certains écarts significatifs. Ainsi, dans la molécule CH_3Br (X) les trois angles H—C—H valent chacun 111,2°, alors que chaque angle H—C—Br est égal à 106°. Il est légitime de penser que les trois liaisons C—H du carbone sont formées par des orbitales atomiques hybrides d'un même type et que les orbitales atomiques formant la quatrième liaison (C—Br) appartiennent à un autre type. Le carbone de la molécule CH_3Br utilise donc des orbitales atomiques hybrides non équivalentes. La forme de ces orbitales est complètement définie par les angles que font les liaisons, ces angles étant le critère expérimental du type des orbitales atomiques hybrides qui sont à l'origine d'une liaison donnée. Donnons à cette définition une forme plus générale. Comme on l'a démontré précédemment, toute orbitale atomique hybride peut être représentée sous la forme

$$\varphi_i = N_i (s + \mu_i p_i), \tag{5.18}$$

où μ_i caractérise le taux de mélangement des orbitales atomiques s et p.

Le maximum de la densité électronique de l'orbitale φ_i est orienté dans la même direction que l'orbitale atomique p. Supposons qu'il



XI

y a deux orbitales atomiques hybrides non équivalentes de type (5.10), centrées sur un atome et formant avec deux autres atomes les liaisons qui font entre elles l'angle θ_{ij}. Les orbitales hybrides doivent être orthogonales:

$$\int \varphi_i \varphi_j \, d\tau = N_i N_j \int (s + \mu_i p_i)(s + \mu_j p_j) \, d\tau =$$
$$= \int s^2 \, d\tau + \mu_i \int s p_i \, d\tau + \mu_j \int s p_j \, d\tau +$$
$$+ \mu_i \mu_j \int p_i p_j \, d\tau = 0. \tag{5.19}$$

Etant donné que les orbitales atomiques s, p_i et p_j sont orthonormées, la première intégrale vaut l'unité, alors que les deux suivantes sont nulles. La dernière intégrale, conformément à (5.18), est égale à $\cos \theta_{ij}$. Par conséquent,

$$1 + \mu_i \mu_j \cos \theta_{ij} = 0; \qquad \cos \theta_{ij} = -\frac{1}{\mu_i \mu_j}. \tag{5.20}$$

Les relations (5.20) lient les caractéristiques géométriques de la molécule au type d'hybridation des orbitales atomiques participant à la formation de ses liaisons. Pour les orbitales atomiques hybrides équivalentes ($\mu_i = \mu_j$) la condition (5.20) se ramène à

$$\cos\theta = -\frac{1}{\mu^2}. \tag{5.21}$$

Il est facile de vérifier que pour $\mu = \sqrt{3}, \sqrt{2}$ et 1 (orbitales hybrides sp^3, sp^2 et sp) les angles θ valent respectivement 109°28′, 120° et 180°. En représentant les orbitales atomiques hybrides sous forme

$$\begin{aligned} \varphi_i &= a_i s + b_i p_x + c_i p_y + d_i p_z; \\ \varphi_j &= a_j s + b_j p_x + c_j p_y + d_j p_z, \end{aligned} \tag{5.22}$$

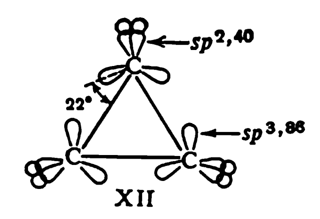
on peut démontrer que l'angle θ_{ij} est défini par la condition

$$\cos\theta_{ij} = -\frac{a_i a_j}{\sqrt{1-a_i^2}\,\sqrt{1-a_j^2}}. \tag{5.23}$$

PROBLÈME 5.5. Démontrer la relation (5.23).

Les relations (5.20), (5.23) laissent voir que lorsque les angles $\theta_{ij} < 90°$, il est impossible de représenter les orbitales hybrides sous forme de fonctions réelles. On peut, néanmoins, étendre ces relations (et la notion d'hybridation des orbitales atomiques) aux angles $\theta_{ij} < 90°$, en utilisant la notation complexe pour les orbitales atomiques hybrides (Martensson, 1967). Dans ce cas-là la liaison est toujours axée sur l'axe de l'orbitale atomique hybride, tout comme dans les exemples précités.

Il existe une autre approche qui permet d'utiliser les orbitales atomiques hybrides sous une forme réelle même pour décrire les liaisons formant les angles inférieurs à 90°. Dans ce cas il faut, cependant, admettre que la région du plus grand recouvrement des orbitales hybrides se trouve en dehors de la ligne des liaisons. Un exemple bien étudié en est fourni par la molécule de cyclopropane, dont les angles C—C—C valent 60°. La structure XII illustre la



XII

formation des liaisons dans cette molécule. Notons que ce schéma s'accorde avec la distribution de la densité électronique dans la molécule de cyclopropane, déterminée expérimentalement par analyse aux rayons X : dans le cyclopropane, les densités électroniques maximales sont situées en dehors des lignes de liaison C—C.

Un cas à part est la mise en évidence de la forme des orbitales atomiques hybrides occupées par une paire électronique non liante (voir le problème qui suit).

PROBLÈME 5.6. L'angle de valence HOH de la molécule d'eau vaut 104,5°. Calculer la forme des orbitales atomiques hybrides de l'oxygène formant les liaisons O—H et occupées par des paires électroniques non partagées.

Pour terminer notre exposé relatif à l'application de la notion d'hybridation des orbitales atomiques à la description de la structure géométrique des molécules, insistons encore une fois sur quelques points importants.

D'abord, l'hybridation n'est pas un phénomène physique réel qui se produit dans un atome isolé. L'hybridation est un procédé mathématique qui permet de prévoir la structure des orbitales moléculaires localisées construites à partir d'orbitales atomiques.

Ensuite, comme il découle des relations (5.20), (5.23), la forme des orbitales atomiques hybrides est strictement définie par les angles de valence existant dans la molécule. La notion d'hybridation des orbitales atomiques est donc plutôt un moyen de décrire les différents types des liaisons intramoléculaires qu'un procédé de prédiction théorique de la structure géométrique. Qui plus est, un récent calcul *ab initio* de la molécule de méthane (Edmiston, 1973) a montré que la notion d'hybridation n'était pas du tout nécessaire pour bien prévoir la géométrie tétraédrique de la molécule de méthane : l'exclusion de l'orbitale atomique 2*s* du carbone de la base n'affecte pas la stabilité présumée de la configuration de CH en tétraèdre régulier.

Néanmoins, le fait que la notion d'hybridation des orbitales atomiques est étroitement liée à un concept aussi fondamental que celui des orbitales moléculaires localisées, ainsi que l'universalité du principe de recouvrement maximal font que ces notions continuent à être utilisées pour la description qualitative et l'analyse de la structure géométrique des molécules.

Les principes physiques qui sont à l'origine de la stabilité de telle ou telle configuration géométrique, sont mieux mis en évidence dans le cadre de la théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence.

5.2. THÉORIE DE LA RÉPULSION ENTRE PAIRES ÉLECTRONIQUES DES ORBITALES DE VALENCE

L'hypothèse des orbitales moléculaires localisées est à la base d'une autre approche théorique importante visant à décrire la forme géométrique des molécules : théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence. L'idée de cette méthode fut avancée pour la première fois en 1940 par les Anglais Sidgwiek et Powell

qui partaient de l'interprétation des résultats expérimentaux de l'époque sur la structure géométrique des molécules (quelque 350 molécules et ions furent pris en considération). Dernièrement, c'est Gillespie qui a apporté une grande contribution au développement de cette théorie.

5.2.1. Principes

Les principes de base de la théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence se traduisent par les règles suivantes:

1. La configuration des liaisons d'un atome (ou d'un ion) polyvalent n'est conditionnée que par le nombre de paires électroniques logées dans sa couche de valence.
2. L'orientation des nuages des paires électroniques des orbitales de valence est déterminée par la plus grande répulsion réciproque des électrons qui les occupent.

Si la nature des forces de répulsion réciproque des paires électroniques était purement électrostatique, ces forces seraient définies par la relation (r^{-n}), où $n = 2$. Mais, outre leur interaction électrostatique, les paires électroniques des orbitales moléculaires localisées différentes sont soumises à une répulsion découlant du principe de Pauli (voir le chapitre 3) et c'est pourquoi dans l'expression pour les forces de répulsion

$$F \sim \frac{1}{r^n}, \tag{5.24}$$

où r est la distance séparant les « barycentres » des nuages des paires électroniques occupant les orbitales moléculaires localisées; $n \to \infty$.

Déterminer la disposition des centres des nuages des paires électroniques se repoussant mutuellement en conformité avec la loi (5.24) équivaut, lorsque les r sont égaux pour toutes les paires, à disposer plusieurs particules sur la surface d'une sphère de façon qu'elles soient le plus éloignées les unes des autres. Ce problème est strictement résolu pour le nombre de particules allant de 2 à 12. Sa résolution conduit aux résultats donnés dans le *Tableau 18*.

Le nombre q du *Tableau 18* englobe les paires électroniques des orbitales moléculaires localisées liantes et non liantes (paires non partagées). Gillespie a introduit les symboles X pour les paires électroniques liantes et E pour les non liantes. Compte tenu de ces désignations, on peut représenter la configuration géométrique des molécules de type AX_mE_n comme suit. Il ressort du *Tableau 19* que, dans le cadre de la théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence, il suffit, pour déterminer la topologie des liaisons de l'atome central d'une molécule composée d'éléments non transitoires, de compter les doublets électroniques des orbitales liantes et non liantes et de les disposer le long des axes

Tableau 18

Configuration des liaisons d'un atome central A en fonction du nombre *q* de paires électroniques de ses orbitales de valence

q	Configuration	*q*	Configuration
2	Linéaire	9	Prisme trigonal à 3 sommets supplémentaires
3	Triangle équilatéral		
4	Tétraèdre	10	Antiprisme carré à 2 sommets supplémentaires
5	Bipyramide trigonale		
6	Octaèdre	11	Icosaèdre avec 1 sommet en moins
7	Octaèdre à 1 sommet supplémentaire	12	Icosaèdre
8	Antiprisme carré		

du polyèdre approprié selon les règles du *Tableau 19*. Il nous semble d'ailleurs utile de compléter les principes de base de la théorie énoncée par quelques règles qui feront l'objet du paragraphe suivant.

5.2.2. Développement de la théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence

1. Une paire d'électrons non partagée occupe un espace plus grand qu'une paire électronique d'une orbitale qui participe à la formation d'une liaison simple. La force de répulsion entre paires électroniques appartenant à une même couche de valence va décroissant dans l'ordre: doublet non partagé — doublet non partagé (E — E) > doublet non partagé — doublet liant (E — X) > doublet liant — doublet liant (X—X).

Le raisonnement qui mène à cette supposition est simple: une paire électronique non partagée est soumise à l'action du champ d'un seul cœur atomique positif et, par conséquent, est plus diffuse qu'une paire électronique liante qui est comprimée par le champ des charges portées par deux cœurs atomiques. On en tire la conclusion que, dans une série de molécules de même type (comportant le même nombre d'électrons dans la couche de valence), une paire non partagée, lorsqu'elle se substitue à une paire électronique liante, tend à occuper un plus grand espace autour de l'atome. Cela fait décroître les angles de valence formés par les liaisons, par exemple:

XIII: CH_4, 109°28′ — XIV: NH_3, 107°18′ — XV: H_2O, 104°30′

Tableau 19

Géométrie de la structure des molécules AX_mE_n sans liaisons multiples

Nombre total de paires électroniques	*Type* $AX_m E_n$	*Configuration*	*Exemples*
2	AX_2		BeH_2, $HgCl_2$
3	AX_3		BF_3, $Al(CH_3)_3$
	AX_2E		$SnCl_2$
4	AX_4		CH_4, BH_4^-
	AX_3E		NH_3, H_3O^+
	AX_2E_2		H_2O, SCl_2
5	AX_5		PCl_5
	AX_4E		SF_4
	AX_3E_2		ClF_3
	AX_2E_3		XeF_2
6	AX_6		SF_6
	AX_5E		IF_5
	AX_4E_2		XeF_4
7	AX_7		IF_7
	AX_6E		XeF_6
8	AX_8		$Ba(H_2O)_6$ $(TaF_8)^{3-}$

On explique de façon analogue les écarts de l'orientation parfaitement symétrique des liaisons dans les molécules de type AX_5E, AX_4E, AX_3E_2. Les répulsions des paires E—X étant plus fortes que celles des paires X—X, les angles de valence XAX sont quelque peu serrés:

XVI XVII XVIII

Une conséquence importante découlant directement des données sur les volumes effectifs des paires électroniques liantes et non partagées consiste en ce que les paires électroniques des molécules AX_4E, AX_3E_2, AX_2E_3 (dont la forme géométrique dérive d'une bipyramide trigonale) occupent toujours des positions équatoriales (voir le *Tableau 19*):

XIX XX XXI

Cela s'explique par le fait que l'on ne trouve, dans la structure XX, que deux couplages désavantageux E—X, lorsque les axes des paires électroniques font un angle de 90°; dans la structure XXI (topomère à XX) ces interactions désavantageuses sont au nombre de trois.

2. Le volume d'une paire électronique participant à une liaison diminue avec l'augmentation de l'électronégativité du ligand. Un ligand plus électronégatif exerce une attraction plus forte sur le nuage électronique commun de la paire liante, ce qui contribue à une compression plus forte de ce nuage. La paire sera plus éloignée de l'atome central et, ainsi, la répulsion qu'elle subit de la part des paires voisines sera plus faible. Comme résultat, les angles de valence formés par les liaisons de l'atome central et les ligands les plus électronégatifs auront les moindres valeurs.

La variation des angles de valence en fonction de l'électronégativité des ligands peut être illustrée par la comparaison des molécules NH_3 et NF_3. Le fluor, plus électronégatif, contribue à diminuer le volume de la paire électronique sur la liaison N—F et les angles FNF ne valent que 102°, cette valeur étant inférieure de 5° à celle

des angles HNH dans l'ammoniac. Cette même tendance est observée le long de la série PI_3 (102°), PBr_3 (101,5°), PCl_3 (100,3°), PF_3 (97,8°).

Un bon exemple est fourni par la molécule $(CH_3)_2PF_3$. Ses angles de valence décroissent dans l'ordre CPC > CPF > FPF, reproduisant fidèlement l'ordre d'accroissement de l'électronégativité des ligands.

XXII

Il faut souligner que si l'on considère une paire électronique non partagée comme un ligand imaginaire (ligand fantôme) d'électronégativité infiniment petite, les règles 1 et 2 sont facilement généralisées.

3. Deux paires électroniques d'une double liaison ou trois paires électroniques d'une triple liaison occupent un plus grand volume qu'une paire électronique d'une liaison simple.

Cette règle est essentielle, lorsqu'il s'agit d'examiner la structure géométrique des molécules qui renferment des liaisons multiples. Dans ce cas aussi, on détermine la configuration des liaisons de l'atome central en partant des paires électroniques des liaisons σ et des électrons non partagés. Les électrons des liaisons π ne sont pas pris en considération à ce stade. Ainsi, pour établir la formule de la molécule SO_2 (XXIII), il est nécessaire de tenir compte du fait que

XXIII

sur 6 électrons de la couche de valence du soufre deux sont utilisés pour former deux liaisons π. Parmi les quatre électrons restants deux forment des liaisons σ avec les électrons non partagés des atomes d'oxygène, les deux autres demeurant sous forme d'une paire non partagée. On est donc obligé de tenir compte de l'orientation relative des nuages de trois paires d'électrons et l'on aboutit ainsi à une configuration angulaire (*Tableau 20*).

Le *Tableau 21* renseigne sur la structure géométrique de certaines molécules d'éléments non transitoires comportant des liaisons multiples. Comme une liaison multiple renferme plus d'une paire électronique, son nuage électronique est plus étendu que celui

Structure géométrique des molécules de certains éléments non transitoires, renfermant des liaisons multiples

Nombre total de paires électroniques des orbitales σ et non liantes	Nombre de liaisons σ	Nombre de paires non partagées	Configuration des liaisons	Exemples
2	2	0	linéaire	O=C=O, H−C≡N
3	3	0	triangulaire	$COCl_2$ (Cl–C(=O)–Cl), SO_3 (O=S(=O)=O)
	2	1	angulaire	O_3 (O=Ö⁺–Ō), ONCl (O=N̈–Cl)
4	4	0	tétraédrique	$POCl_3$, $SO_2(OH)_2$
	3	1	pyramidale	$SOCl_2$
	2	2	angulaire	HClO (H–Cl=O)
5	5	0	bipyramide trigonale	SOF_4
	4	1	bisphénoïde	$:IO(OH)_3$
6	6	0	octaédrique	$IO(OH)_5$

Tableau 21

Angles de valence de quelques molécules

Molécule	Angle, degrés		Molécule	Angle, degrés	
	XCX	CXO		XCX	XCC
F_2CO	108,0	126	$H_2C{=}CH_2$	116,8	122
CH_3COF	110	128, 122	$H_2C{=}CHF$	115,4	123,3 ; 120,9
Cl_2CO	111,3	124,3	$H_2C{=}CF_2$	109,3	125,3
H_2CO	115,8	122,1	$H_2C{=}CCl_2$	114	123
$(NH_2)_2CO$	118	121	$F_2C{=}CH_2$	110	125
$(NH_2)_2CS$	116	122	$F_2C{=}CFCl$	114	123
	XSX	XSO		XPX	
F_2SO	92,8	106,8	POF_3	103,5	
Br_2SO	96	108	$POCl_3$	103,6	
$(CH_3)_2SO$	100	107	$POBr_3$	106	
$(C_6H_5)_2SO$	97,3	106,2			

du doublet unique d'une liaison simple. La taille du nuage électronique de la double liaison est insuffisamment définie par rapport à celle de l'orbitale d'une paire électronique non partagée. Usuellement, leurs tailles sont prises égales l'une à l'autre. L'exemple des molécules de type X_2CO et $X_2C{=}CH_2$, des molécules pyramidales X_2SO, des molécules tétraédriques POX_3 montre que les dimensions d'une liaison multiple sont plus importantes. Selon les valeurs rassemblées dans le *Tableau 21*, l'angle XCX est toujours inférieur à 120° et l'angle XSO est supérieur à l'angle XSX. On peut aussi remarquer que l'angle entre ligands diminue le plus souvent, lorsque l'électronégativité de X augmente.

Il faut souligner que les conclusions de la théorie présentée relatives à la structure géométrique des molécules sont facilement extrapolées à des molécules et ions plus complexes que ceux des *Tableaux 19* à *21*. Dans chacun des cas on commence par dégager le fragment renfermant l'atome central qui réunit autour de lui les autres atomes ou leurs groupements ; on détermine ensuite le nombre et le type des paires électroniques qui entourent cet atome. En procédant de cette manière, on établit aisément, par exemple, la structure de la molécule P_4. Chaque atome de phosphore possède ici trois voisins et garde, en plus, une paire électronique non partagée. Il faut donc s'attendre à ce que les axes des paires d'électrons forment une configuration té-

traédrique répondant à la structure moléculaire XXIV:

XXIV

XXV

XXVI

C'est de la même façon qu'on aboutit à la configuration pyramidale XXV des liaisons de l'atome de sélénium dans le bioxyde de sélénium polymère $(SeO_2)_n$ ou à la structure angulaire de la chaîne polymère du cristal HF (XXVI). Les règles de la théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence peuvent être utiles non seulement pour déterminer la structure des molécules ou ions stables, mais aussi pour décrire les orientations relatives des groupes dans les complexes métastables, voire dans les états transitoires des réactions d'addition ou de substitution. C'est ainsi qu'en parfait accord avec le calcul strict (voir le chapitre 13) on prédit la structure bipyramidale trigonale de l'état transitoire dans la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire sur le carbone central sp^3:

XXVII XXVIII XXIX

En effet, la structure XXVIII est conditionnée par la présence de 5 paires d'électrons entourant le carbone central dans l'état transitoire de la réaction de substitution.

PROBLÈME 5.7. Déterminer la structure géométrique des molécules HNO_2, HNO_3, I_2O_5, SOF_4, SF_3N, XeO_3, $SbBr_6^{3-}$, TeO_2, $AlH_3 \cdot 2(CH_3)_3N$, $BH_3 \cdot CO$.

PROBLÈME 5.8. En partant de la théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence, expliquer la règle de polarité, selon laquelle dans les molécules de structure AX_5, AX_4E, AX_3E_2, dérivées d'une bipyramide trigonale, les ligands les plus électronégatifs occupent toujours des positions axiales et les liaisons axiales y sont plus longues que les équatoriales.

PROBLÈME 5.9. Le cluster $[Re_2Cl_8]^{2-}$ possède une structure de type >Re—Re< . Compte tenu du fait que, selon Cotton et Pauling, la liaison Re—Re est quadruple, expliquer la conformation éclipsée de l'anion.

5.2.3. Ecarts par rapport aux prévisions de la théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence

Comme c'est le cas de toute théorie approximative basée sur tel ou tel modèle, la théorie exposée ci-dessus se heurte à certaines difficultés dues aux imperfections du modèle qui lui sert de base. Indiquons quelques-uns de ces défauts.

On l'a déjà vu, la théorie n'est applicable qu'à la description de la structure des molécules formées par des éléments non transitoires: éléments qui ne possèdent aucune couche électronique interne non complétée. C'est que l'existence de telles couches (d'électrons *d*, par exemple) dans les atomes d'éléments de transition conduit à des écarts dans la distribution des électrons du cœur, cette distribution n'étant plus sphériquement symétrique. Par conséquent, la répartition des nuages des paires électroniques autour de l'atome central n'est plus entièrement conforme à la relation (5.24). Ces écarts deviennent particulièrement remarquables, lorsque le nombre d'électrons dans les couches *d* des éléments de transition est élevé (6 à 9).

La théorie en question ne tient pas compte, explicitement, de la nature du ligand, en ne prenant en considération que son électronégativité. C'est pourquoi elle n'est pas en mesure d'expliquer certains faits prouvés expérimentalement qui se soustraient à ses prévisions, telle la structure octaédrique régulière de l'anion $[TeCl_6]^{2-}$. Cet anion, ainsi que la molécule XeF_6, porte 7 paires électroniques dans sa couche de valence. Mais si la structure de XeF_6 est, en parfait accord avec la théorie énoncée, celle d'un octaèdre irrégulier (*Tableau 19*), toutes les liaisons de $[TeCl_6]^{2-}$ sont équivalentes.

Les distorsions angulaires dans les molécules d'halogénures de métaux alcalinoterreux sont un autre fait bien connu s'écartant de la théorie considérée. L'illustration en est donnée dans le *Tableau 22.*

Tableau 22

Configuration des liaisons dans les molécules de métaux alcalinoterreux halogénés MX_2 (l — linéaire, a — angulaire)

M	F	Cl	Br	I
Be	l	l	l	l
Mg	a	l	l	l
Ca	a	l	l	l
Sr	a	a	l	l
Ba	a	a	a	a

Ces écarts s'expliquent par les changements survenant au niveau du type des orbitales de l'atome central responsables des liaisons métal-halogène : au fur et à mesure que le numéro d'ordre de l'élément et l'électronégativité du ligand augmentent, les orbitales du type *sp* passent au type *sd*. La théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence, à la différence de la conception des orbitales moléculaires localisées et de la théorie de l'hybridation des orbitales atomiques, ne tient aucun compte direct du type des orbitales des paires électroniques, ce qui l'empêche de distinguer certaines nuances.

Malgré ces défauts, la théorie énoncée est fort utile, car elle permet d'expliquer et de prédire de façon assez fidèle les caractéristiques structurales des molécules et des ions constitués par des éléments non transitoires dans leurs états valents les plus divers.

On peut la considérer comme exemple d'une conception simple et efficace prédisant un bon nombre de caractéristiques d'une structure moléculaire, sans qu'on ait besoin de recourir à des calculs laborieux.

5.3. THÉORIE QUALITATIVE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

Les deux théories ci-dessus, relatives à l'hybridation et à la répulsion des paires électroniques des orbitales de valence, partent de la conception des orbitales moléculaires localisées qui constitue un rapprochement entre la description quantomécanique de la structure électronique des liaisons et les concepts chimiques. Une bonne compréhension de la forme géométrique des molécules appartenant à certaines séries systématiques : AX_n et autres (HAX, A_3, HAAH, HAX_2, H_2AX) est également possible sur la base de la théorie générale des orbitales moléculaires. Il est alors nécessaire d'étudier la structure des orbitales moléculaires canoniques des électrons de valence, ces orbitales étant représentées comme combinaisons linéaires des orbitales atomiques de l'atome central et des orbitales atomiques des ligands, et de déterminer l'effet que produit le passage d'une structure géométrique à une autre sur les niveaux énergétiques de chaque orbitale moléculaire.

Sous sa forme la plus systématique cette approche a été avancée par Walsh (1953). Ses hypothèses de départ sont les suivantes :

1. La forme des orbitales moléculaires et leur disposition par ordre énergétique sont qualitativement de même type pour toutes les molécules appartenant à une série donnée.

2. L'énergie totale d'une molécule peut être suffisamment bien représentée par la somme des énergies des orbitales moléculaires occupées, c'est-à-dire, sans tenir compte des répulsions entre électrons (cf. le chapitre 4).

3. Si une déformation géométrique d'une molécule s'accompagne d'un plus grand recouvrement positif (celui des fractions des fonctions

d'orbitales atomiques ayant le même signe) entre deux ou plusieurs orbitales atomiques d'une orbitale moléculaire donnée, on considère que le niveau énergétique de cette orbitale diminue. Si, au contraire, cette déformation a pour résultat un recouvrement positif moins grand (ou un recouvrement négatif plus élevé), l'orbitale moléculaire est présumée déstabilisée.

Ce dernier principe, dit *règle de recouvrement*, revêt une importance particulière. En fait, c'est une expression du principe de recouvrement maximal.

Pour voir les possibilités offertes par l'approche décrite, on va suivre quelques exemples simples: séries de molécules AH_2, dont on fait varier l'atome central A.

Une représentation schématique de la formation des orbitales moléculaires d'une molécule linéaire AH_2 est donnée sur la figure 52.

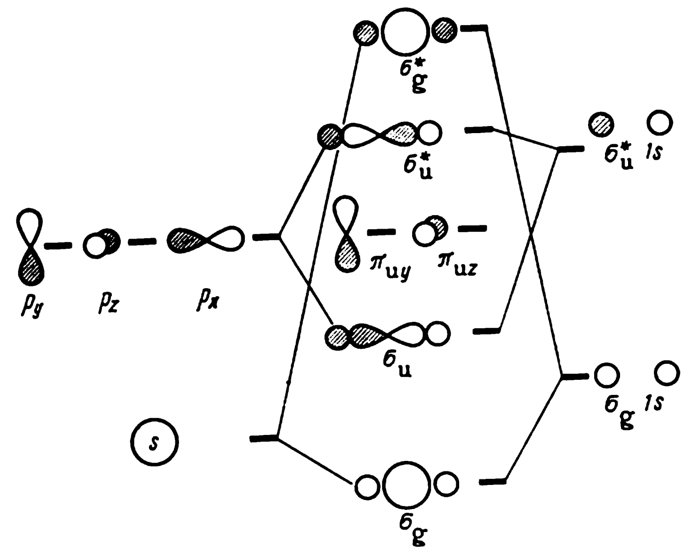


Fig. 52. Schéma de formation des OM dans une molécule linéaire AH_2.

Ne sont prises en compte que les orbitales atomiques *s* et *p* de valence de l'atome A. Il est plus pratique de former les orbitales moléculaires de la molécule entière à partir des orbitales atomiques de l'atome central, après avoir obtenu les combinaisons linéaires de deux orbitales atomiques des hydrogènes. Pratiquement, cela signifie que les orbitales moléculaires de la molécule AH_2 sont formées à partir des orbitales atomiques de l'atome A et des orbitales moléculaires de la molécule H_2, dans laquelle les deux atomes H seraient éloignés l'un de l'autre à la même distance que dans la molécule AH_2.

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 4, la formation des orbitales moléculaires n'implique que la combinaison linéaire des orbitales présentant une même symétrie. Dans le cas de la molécule AH_2 linéaire, ainsi que dans celui des molécules diatomiques A_2, il importe de considérer la symétrie par rapport au centre d'inversion et à l'axe moléculaire. Les orbitales p_y et p_z sont antisymétriques par rapport à l'axe H—A—H et ne se combinent donc pas avec les

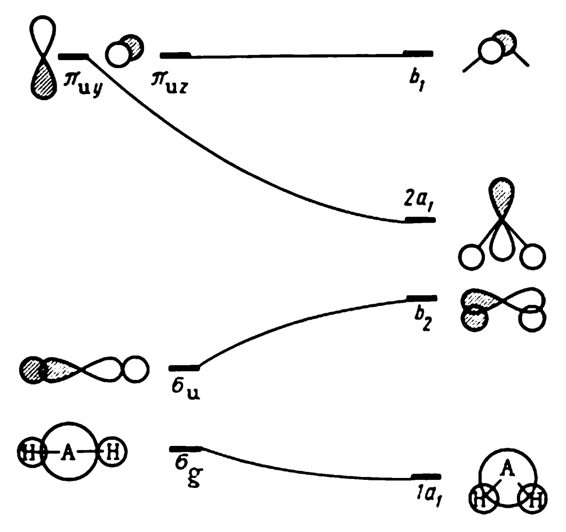


Fig. 53. Diagramme de corrélation reliant les niveaux des OM de deux molécules AH_2, linéaire et angulaire. Pour la structure angulaire les OM sont classées selon les représentations irréductibles du groupe C_{2v} (a désigne la symétrie par rapport à l'axe d'ordre 2 C_2 ; b l'antisymétrie ; *1* la symétrie par rapport au plan vertical ; *2* l'antisymétrie).

orbitales $\sigma_g 1s$ et $\sigma_u^* 1s$ des atomes d'hydrogène. Dans la molécule AH_2 linéaire ces orbitales sont donc non liantes.

La figure 53 illustre les variations de la forme et des niveaux énergétiques (suivant la règle 3) des orbitales moléculaires de la molécule AH_2 linéaire lors d'une distorsion angulaire.

Ce sont les niveaux σ_u et π_{uy} de la molécule linéaire qui subissent les plus fortes modifications dans le cas d'une distorsion angulaire. Le premier de ces niveaux est déstabilisé par augmentation du recouvrement négatif des orbitales hydrogéniques, alors que le deuxième est fortement stabilisé vu que le recouvrement de l'orbitale atomique p_y de l'atome A (orbitale moléculaire π_{uy} non liante de la molécule AH_2) avec l'orbitale moléculaire σ_g de H_2 devient possible. De même que dans la structure linéaire, l'orbitale atomique p_z de l'atome central ne possède aucun « partenaire de symétrie » et

demeure non liante dans la molécule angulaire. La distorsion angulaire stabilise quelque peu l'orbitale σ_g.

En s'appuyant sur la disposition réciproque des niveaux des orbitales moléculaires (fig. 53), il est possible de lier la structure de la molécule AH_2 au nombre d'électrons occupant ses orbitales de valence. C'est ainsi que pour l'ion H_3^+ qui résulte de la réaction exothermique $H_2 + H^+$ et qui ne possède que deux électrons, la théorie prédit la structure angulaire. Les deux électrons occupent l'orbitale moléculaire a_1, dont le niveau est un peu inférieur à celui de la structure linéaire. Cette déduction est confirmée par les observations expérimentales.

La molécule BeH_2 avec ses 4 électrons dans la couche de valence doit posséder une structure linéaire. Mais en ce qui concerne les molécules triatomiques à 6 électrons, on s'attendra à une configuration angulaire des liaisons par suite d'une forte stabilisation du niveau a_1. En effet, le méthylène CH_2, comme en témoignent les données expérimentales les plus précises, ainsi que les calculs *ab initio* (fig. 42), possède une structure angulaire. Une structure semblable, avec l'angle de valence de 120° environ, est celle de l'ion NH_2^+.

Les molécules à 8 électrons (H_2O, en particulier) présentent, en conformité avec la théorie qualitative des orbitales moléculaires, la configuration angulaire des liaisons. Dans la molécule d'eau huit électrons de valence occupent tous les quatre niveaux représentés sur la figure 53. Une telle configuration électronique de cette molécule ressemble assez peu à celle découlant de la théorie de l'hybridation des orbitales atomiques (paragraphe 5.1). Si d'après cette dernière les deux paires électroniques non partagées de la molécule d'eau seraient parfaitement équivalentes, la distribution électronique donnée par le schéma de la figure 53 ne laisse voir qu'un seul niveau non liant qui ne peut être occupé que par une seule paire électronique non partagée.

L'étude du spectre photo-électronique de la molécule d'eau permet de constater une parfaite concordance avec cette dernière structure. Le premier potentiel d'ionisation (12,61 eV) correspond à l'orbitale moléculaire non liante de la paire électronique b_1 de l'oxygène. Deux pics suivants du spectre photo-électronique ($I_2 = 13{,}7$ eV, $I_3 = 17{,}2$ eV) possèdent une structure fine de vibration caractéristique des orbitales localisées sur les liaisons. Ces deux pics correspondent respectivement aux orbitales $2a_1$ et b_2. Le plus bas niveau des orbitales moléculaires des électrons de valence, $1a_1$ ($I_4 = 32$ eV), ne renferme qu'une faible proportion d'orbitales atomiques $1s$ des atomes d'hydrogène et constitue pratiquement une seconde paire électronique non partagée, localisée dans l'orbitale atomique $2s$ de l'atome d'oxygène.

L'analyse de l'aspect des orbitales moléculaires canoniques d'une molécule permet donc non seulement de reproduire d'une façon

fidèle sa forme géométrique, mais aussi, à la différence des orbitales moléculaires localisées et des orbitales atomiques hybrides, de bien décrire la structure des niveaux électroniques de la molécule. L'insuffisance des orbitales moléculaires localisées et des orbitales atomiques hybrides sous ce rapport peut être facilement expliquée par le fait qu'elles ne sont pas (comme c'est, au contraire, le cas des orbitales moléculaires canoniques) des fonctions propres de l'hamiltonien moléculaire (ou atomique, s'il s'agit des orbitales atomiques hybrides) et ne traduisent donc pas d'elles-mêmes une quelconque caractéristique physique réelle de la molécule ou de l'atome. Néanmoins, les orbitales moléculaires localisées et les orbitales atomiques hybrides sont incontestablement utiles pour une description simple et suffisamment fidèle de la structure géométrique des molécules.

PROBLÈME 5.10. Expliquer la structure géométrique des molécules des séries AH_3, AH_4 dans le cadre de la théorie qualitative des orbitales moléculaires.

La fiabilité de l'approche énoncée a été vérifiée par confrontation des relations liant les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires aux angles de valence, obtenues sur la base de la règle de recouvrement ainsi qu'au moyen de calculs directs *ab initio* (chapitre 13) pour plusieurs dizaines de molécules de types AX_2, AX_3 et autres. Pour vérifier l'hypothèse de Walsh, il faudrait démontrer que la fonction de l'angle de valence de la somme des énergies orbitales des électrons de valence $\sum_i^{val} \varepsilon_i$ a son minimum dans le même domaine que l'énergie totale (4.53), et que la dérivée $\frac{\partial}{\partial \theta} \sum_i^{val} \varepsilon_i$ a le même signe que $\frac{\partial E}{\partial \theta}$.

La démonstration de ces conditions est impossible sous une forme générale, mais on a pu constater par calcul direct que cette exigence est satisfaite pour certaines molécules et certains ions concrets. Y dérogent souvent les composés à liaisons ioniques, alors que les molécules, dont la densité électronique est uniformément répartie, obéissent toujours à ces conditions.

La prédiction de la géométrie n'exigeant que la connaissance du signe correct de $\frac{\partial}{\partial \theta} \sum_i^{val} \varepsilon_i$, plusieurs méthodes approchées de la chimie quantique et, en particulier, la très simple méthode de Hückel étendue (chapitre 10) fournissent des résultats tout à fait satisfaisants.

CHAPITRE 6

STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES COMPOSÉS DE COORDINATION

6.1. LIAISON COORDINÉE

On attribue le nom de complexes ou de composés de coordination aux combinaisons chimiques, dont la molécule renferme un *atome central* (*coordinateur*) lié à plusieurs groupes d'atomes voisins (ligands), le nombre de ces ligands dépassant le nombre de liaisons que pourraient engendrer les électrons non appariés de l'atome central dans son état valent donné.

Ainsi, la formation de la liaison chimique dans les composés de coordination s'écarte des schémas de l'apparition des liaisons covalentes examinés plus haut; pourtant, la différence observée tient souvent plutôt à la façon de décrire la liaison qu'à sa nature. Pour ne citer qu'un exemple: si on se réfère à la définition ci-dessus, on est obligé de considérer comme coordinée la liaison bore-azote dans le borazane $BH_3 \cdot NH_3$:

I II III

Bien que le recouvrement des orbitales atomiques de valence du bore et de l'azote conduise à la formation d'une liaison B—N normale de type σ, c'est l'azote qui fournit les deux électrons de l'orbitale moléculaire localisée σ responsable de cette liaison. Par conséquent, dans le borazane l'*indice de coordination* du bore (nombre d'atomes coordinés directement par l'atome de bore) est plus élevé que sa valence maximale qui est égale au plus grand nombre possible d'électrons appariés dans les orbitales atomiques de valence (3 électrons). Une telle liaison est usuellement appelée *liaison donneur-accepteur*; ce n'est qu'un des types possibles de la liaison coordinée. Une variété importante de la liaison donneur-accepteur est la liaison hydrogène où l'indice de coordination (la coordinence) de l'hydrogène est plus élevé que sa valence.

Les structures IV à IX illustrent les différents autres cas de la liaison de coordination.

$[Co(NH_3)_6]^{3+}[CuCl_5]^{3-}$

IV

Dans tous ces cas les considérations formelles relatives à la valence de l'atome central s'avèrent insuffisantes pour expliquer la structure réellement existante dans ces complexes. Le plus grand nombre de composés de coordination sont formés par des éléments de transition (couche *d* incomplète) ou des lanthanides (couche *f* incomplète). Mais les éléments non transitoires peuvent également engendrer des liaisons coordinées.

Les calculs non empiriques les plus précis qui ont été faits pour la molécule SF_6 et pour les oxyanions de type ClO_4^- témoignent d'une population bien peu nombreuse des orbitales *d* de l'atome central dans ces composés ; leurs liaisons sont donc également à ranger parmi celles de coordination.

Résumons les particularités de la liaison coordinée qui la distinguent de la liaison covalente normale à deux centres (rappelons que dans cette dernière chacun des centres atomiques participe à la formation de l'orbitale moléculaire localisée de liaison par une orbitale atomique comportant un électron non apparié) :

1. La liaison coordinée a une *nature donneur-accepteur* : elle résulte du recouvrement des orbitales atomiques complétées du ligand avec les orbitales atomiques vacantes de l'atome central. Les liaisons coordinées localisées de ce type existent dans les complexes IV, V. Y appartiennent également les liaisons exocycliques B—H et Co—C des composés VI, VII et les liaisons Pt—CH_3 du complexe π VIII.

2. Il existe des liaisons coordinées à plusieurs centres, où la paire électronique de l'orbitale moléculaire liante est délocalisée à l'intérieur d'une zone englobant plus de deux centres atomiques. Telles sont les liaisons à 3 centres B—H—B et Co—C—Co des complexes VI, VII et les liaisons existant entre l'atome central et les carbones des noyaux cyclopentadiénique et benzénique dans les complexes π VIII, IX.

Ces particularités de la liaison coordinée sont à l'origine de l'immense variété de types structuraux des molécules de complexes, ainsi que de structures cristallines des solides. C'est la théorie des orbitales moléculaires qui fournit la meilleure description de la nature des forces déterminant la liaison coordinée. Mais, la structure des molécules ou des ions des composés de coordination étant souvent très compliquée, le calcul direct n'est pas toujours possible ou exige un bon nombre d'hypothèses simplificatrices (voir le paragraphe 6.4). Il est donc souvent plus pratique d'expliquer ou prédire certaines propriétés des composés de coordination par le biais d'approches basées sur une représentation physique simplifiée de la structure. La chimie des composés de coordination utilise à cet effet la théorie du champ cristallin qui sera exposée plus bas.

6.2. APPLICATION DE LA THÉORIE DE LA RÉPULSION ENTRE PAIRES ÉLECTRONIQUES DES ORBITALES DE VALENCE AUX COMPOSÉS DE COORDINATION

La théorie de la répulsion se heurte à des restrictions considérables, lorsqu'elle est appliquée à l'étude de la structure électronique et spatiale des composés d'éléments de transition.

Tout d'abord, de même que dans le cas de la conception de l'hybridation, cette théorie (qui est en fait liée à l'hypothèse des orbitales moléculaires localisées) ne peut être utilisée pour la description des complexes possédant des liaisons à plusieurs centres.

Ensuite, il faut se rappeler encore un principe de base de la théorie de la répulsion, selon lequel le nuage électronique des couches profondes de l'atome central doit présenter une symétrie sphérique. Cette condition est satisfaite, lorsque toutes les couches internes de l'atome central sont remplies: configurations électroniques d^0 et d^{10}. Même chose pour la configuration électronique d^5, où chaque électron occupe une orbitale atomique d isolée. Dans tous les autres cas le nuage électronique des couches internes n'est pas sphériquement symétrique et la relation $\left(F \sim \frac{1}{r^n}\right)$ commandant l'orientation des nuages électroniques des orbitales de valence ne se vérifie pas d'une façon tout à fait rigoureuse.

Cependant, d'après certaines estimations, la symétrie sphérique n'est pas sensiblement perturbée, si le nombre d'électrons occupant

les orbitales atomiques *d* est faible (1 à 3). Les couches électroniques externes des composés de coordination ne possédant pas de paires électroniques non partagées, la forme géométrique de leurs molécules ou celle des nœuds de coordination des structures cristallines de type AX_n répond avec une rigueur tout à fait satisfaisante à l'orientation réciproque de *n* paires électroniques de liaison telle que la préconisent les règles de la théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence (voir le *Tableau 19*).

Dans le *Tableau 23* sont regroupés quelques composés de coordination à liaisons coordinées bicentriques, pour lesquels la structure du nœud de coordination peut être prédite d'une manière certaine par la théorie précitée.

Tableau 23

Structure géométrique des molécules et ions des composés de coordination

Coordinence (nombre de paires électroniques du ligand)	Configuration des liaisons de l'atome central	Nombre d'électrons *d* de l'atome central	Exemple	
2	linéaire	d^{10}	$[Ag(NH_3)_2]^+$, $(CO)_4CoZnCo(CO)_4$	(X)
3	triangulaire	d^5	$Fe[N(SiH_3)_2]_3$	
4	tétraédrique	d^2	VCl_4^-	
		d^5	$MnCl_4^-$	
		d^7	$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	
		d^{10}	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	
5	trigonale-bipyramidale	d^0	$NbCl_5$	
		d^7	$(CO)_4CoZnCo(CO)_4$	(X)
		d^8	$[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$	
		d^{10}	$ZnCl_2$-tripyridyle	(XI)
6	octaédrique	d^1	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	
		d^3	IrF_6	
		d^6	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	
		d^8	$NiEn_2(NCS)_2$	(XII)
		d^{10}	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$	

Même lorsque le nombre d'électrons *d* est élevé (7 à 9), il y a des cas où les structures réelles des nœuds de coordination sont en accord

avec les prévisions de la théorie de la répulsion :

X

XI

XII

Mais, parallèlement, les cas sont nombreux où la réalité s'écarte sensiblement des prévisions de cette théorie. Ce sont, avant tout :

1) la possibilité de l'existence des nœuds de coordination plans, lorsque l'indice de coordination = 4 ;

2) la déformation de la configuration bipyramidale trigonale des liaisons vers une configuration en pyramide carrée ;

3) les déformations tétragonales des structures octaédriques par allongement ou raccourcissement d'une paire de liaisons. Les structures XIII à XV illustrent les déformations mentionnées :

d^8 XIII

d^6 XIV

$r(CuCl_{1-4})$—2,30 Å

$r(CuCl_{5,6})$—2,95 Å

d^9 XV

Pour englober ces écarts dans le cadre de la théorie de la répulsion, on suppose que le nuage électronique des électrons *d* internes prend une forme ellipsoïdale. Dans ce cas-là il est possible de démontrer électrostatiquement que l'allongement de ce nuage suivant, par exemple, un des axes de l'octaèdre conduit à l'allongement subséquent des liaisons passant par cet axe ($Cu—Cl_{5,6}$ dans la structure XV). Mais l'orientation de l'ellipsoïde du nuage électronique des électrons *d* internes ne peut pas être déterminée d'avance. La théorie perd donc sa capacité de prédiction dans les cas pareils.

12—0277

De plus, comme cela sera démontré plus bas, la vraie raison de certaines déformations géométriques du nœud de coordination et, en particulier, de la déformation tétragonale de la configuration octaédrique des liaisons, est beaucoup plus profonde: il s'agit d'effets spécifiques rattachés aux oscillations électroniques, tels que l'effet Jahn-Teller (voir le paragraphe 6.5).

En résumé, la théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence s'avère utile pour la chimie des complexes là où il s'agit de porter un jugement approximatif sur la configuration des liaisons coordinées. Pourtant, il faut toujours compter avec la possibilité de trouver la structure réelle différente de la structure idéalisée. La théorie de la répulsion ne sert à rien, quand on veut déterminer la géométrie des complexes renfermant des liaisons à plusieurs centres. Cette théorie n'est pas non plus destinée à décrire les propriétés magnétiques et spectrales des composés de coordination. Cette mission incombe, au niveau des modèles théoriques, à la théorie du champ cristallin.

6.3. THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN

L'exposé qui précède met en relief le rôle particulier des couches électroniques *d* de l'atome central en ce qui concerne la compréhension de la structure et des propriétés des complexes d'éléments de transition. Dans son article « Décomposition des termes atomiques dans les cristaux » paru en 1929, H. Bethe *) a jeté les bases d'une approche théorique relative à la description de la distribution électronique dans les couches *d* (et *f*) de l'atome central assurant la coordination des groupes de ligands dans les entourages de différente symétrie. Cette approche qui a reçu le nom de *théorie du champ cristallin* part des principes suivants:

1. La nature des forces donnant naissance aux liaisons coordinées et déterminant la stabilité d'un composé de coordination se ramène à une interaction purement électrostatique entre l'ion coordinateur central et les ligands.

2. La théorie du champ cristallin, indépendamment de la structure réelle des ligands, les considère en tant que charges ponctuelles (ou, plus rarement, comme dipôles), dont la disposition autour de l'ion central conditionne la symétrie du champ électrostatique extérieur agissant sur cet ion.

3. La configuration électronique de l'ion central est prise en considération explicitement, dans le cadre des concepts quantomécaniques.

---

*) Bethe H. (né en 1906), physicien-théoricien allemand, prix Nobel 1967. On connaît ses travaux relatifs à la théorie des réactions nucléaires et, surtout, à la découverte des sources énergétiques des étoiles.

4. Compte tenu des approximations mentionnées, les propriétés des complexes sont décrites à l'aide du formalisme de la mécanique quantique.

La théorie du champ cristallin implique, pour le calcul des fonctions d'onde de l'ion coordinateur, la résolution de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}, \tag{6.1}$$

où $\mathbf{H}_0$ est l'hamiltonien pour un ion coordinateur libre et $\mathbf{V}$ est l'opérateur qui décrit l'interaction de cet ion avec le champ électrostatique créé par les ligands. Ces opérateurs répondent aux expressions

$$\mathbf{H}_0 = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i^n \frac{Z_{eff}e^2}{r_i}, \tag{6.2}$$

$$\mathbf{V} = \sum_i^n \sum_j^N \frac{Z_{eff}eq_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}, \tag{6.3}$$

Z_{eff} étant la charge effective de l'ion central calculée, par exemple, suivant les règles de Slater (voir le paragraphe 3.4.1) ; q_j la charge ponctuelle qui caractérise un ligand se trouvant au point $\vec{R}_j$ (R_j, θ_j, φ_j) ; $\vec{r}_i$ (r_i, θ_i, φ_i) la coordonnée électronique. La sommation se fait sur tous les N ligands et n électrons de l'ion central.

Avant de passer à l'utilisation des expressions (6.1 à 3) dans un calcul concret, considérons certains aspects qualitatifs plus importants de la théorie du champ cristallin.

6.3.1. Décomposition des niveaux *d* dans l'ion central

Les grandes différences que l'on trouve dans les caractéristiques magnétiques et spectrales des composés de coordination sont dues à la non-équivalence des niveaux énergétiques des électrons *d* de l'ion central, qui se fait sentir dans les champs des ligands. La décomposition de ces niveaux, quintuplement dégénérés dans l'ion libre, est provoquée par la modification de la symétrie du champ de l'ion central, lorsque des ligands viennent l'entourer.

Pour les ions ne comportant dans leur couche *d* qu'un seul électron, tels Ti^{3+}, V^{4+} (terme fondamental ^2D), la nature de décomposition peut être déterminée sans recourir à des calculs précis. Ces ions sont exempts d'effets compliqués dus aux interactions des électrons *d* qui seront examinés par la suite.

Rapportons-nous à la figure 3 qui présente la distribution spatiale de la densité électronique dans les orbitales atomiques *d* d'un ion hydrogénoïde. Toutes ces orbitales atomiques sont énergétique-

ment équivalentes et cette équivalence est maintenue dans le champ des ligands hypothétique à symétrie sphérique, bien que, dans ce champ, leur niveau général se trouve accru d'une certaine quantité ε_0 par rapport au niveau de l'ion libre, du fait de l'interaction avec les ligands porteurs de charges négatives. Voyons maintenant, comment se comporte l'électron de la couche d^1 dans les champs des ligands de plus basse symétrie.

Comme le montrent les figures 54 et 55, dans un champ des ligands octaédrique les orbitales d se séparent en deux groupes non équivalents. Un de ces groupes, désigné par t_{2g} (voir le paragraphe 6.3.2),

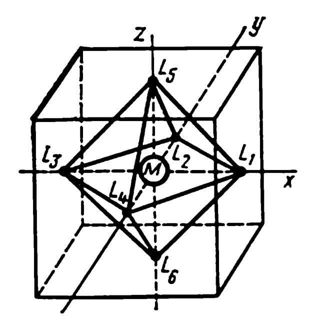


Fig. 54. Disposition des ligands dans un complexe octaédrique.

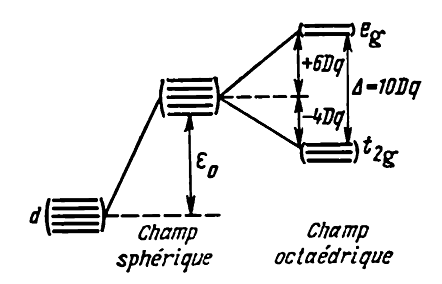


Fig. 55. Décomposition des états d monoélectroniques d'un atome de métal dans les champs des ligands sphérique et octaédrique ($\varepsilon_0 \approx$ 20-40 eV, $\Delta \sim$ 1-3 eV).

comprend les orbitales atomiques d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}. Si l'électron d unique de l'ion central considéré reste logé, dans le complexe, sur une de ces orbitales, la distance le séparant des ligands à charges de même nom, situés le long des axes de coordonnées, sera plus grande que dans le cas où l'électron d^1 occuperait les orbitales $d_{x^2-y^2}$ ou d_{z^2} (orbitales e_g). L'équivalence des trois orbitales t_{2g} dans le champ des ligands octaédrique apparaît évidente, alors que, si l'on en juge d'après la figure 3, la forme des orbitales atomiques d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ serait bien différente. Mais cette différence n'est qu'apparente, car la vraie forme de l'orbitale d_{z^2} en représentation cartésienne est $d_{(3z^2-r^2)}$, soit $d_{2z^2-x^2-y^2}$ (voir les *Tableaux 3* et *4*). L'orbitale atomique d_{z^2} peut donc être représentée comme combinaison linéaire des orbitales atomiques $d_{z^2-x^2}$ et $d_{z^2-y^2}$, d'où il découle clairement que d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont équivalentes quant à la répartition spatiale de la densité électronique. Les parties radiales de la fonction d'onde totale de toutes les orbitales atomiques d sont identiques.

La quantité qui caractérise la décomposition des niveaux t_{2g} et e_g est considérée comme un certain paramètre empirique et dé-

signée par Δ ou $10Dq$.

$$E\ (e_g) - E\ (t_{2g}) = 10Dq. \tag{6.4}$$

Si on prend pour référence le niveau énergétique quintuplement dégénéré des électrons d dans un champ des ligands sphériquement symétrique (ε_0), on peut évaluer en unités Dq la stabilisation relative des électrons aux niveaux t_{2g} et leur déstabilisation aux niveaux e_g.

Supposons que tous les trois niveaux t_{2g} et les deux niveaux e_g des électrons d de l'ion central sont peuplés d'électrons. Dans ce cas la distribution sphérique de la densité électronique des électrons d^{10} de l'ion central est, évidemment, maintenue et il est possible d'appliquer la relation connue comme *théorème du barycentre*:

$$4E\ (e_g) + 6E\ (t_{2g}) = 10\varepsilon_0. \tag{6.5}$$

Les coefficients dans le premier membre de l'équation (6.5) correspondent aux quantités d'électrons que l'on peut loger sur les niveaux e_g et t_{2g}.

En utilisant la relation (6.4) et en désignant l'énergie de stabilisation et celle de déstabilisation, respectivement, par

$$x = \varepsilon_0 - E\ (t_{2g}) \quad \text{et} \quad y = E\ (e_g) - \varepsilon_0,$$

on obtient, après quelques transformations peu compliquées:

$$x = \frac{2}{5}\Delta = 4Dq;$$

$$y = \frac{3}{5}\Delta = 6Dq.$$

PROBLÈME 6.1. Bien qu'il soit plus pratique de considérer la quantité $10Dq$ comme un paramètre évalué expérimentalement, on peut aussi la calculer selon la théorie des perturbations (Schlapp, Penney). Le calcul aboutit à l'expression

$$10Dq = \frac{5q^2 \langle r^4 \rangle}{3R^5}, \tag{6.6}$$

où q est la charge ponctuelle du ligand, R la distance métal-ligand et $\langle r^4 \rangle$ la moyenne pour la quatrième puissance de la distance de l'électron d au noyau de l'ion central. En utilisant les fonctions radiales de type slatérien, estimer les valeurs de $\langle r^4 \rangle$ et $10Dq$ pour le complexe $[TiF_6]^{3-}$, en posant $q = -e$ et $R = 2{,}0$ Å.

Lors d'une coordination tétraédrique de l'ion central on assiste également à la décomposition des niveaux des orbitales d, mais dans ce cas la position de l'électron sur les orbitales ed_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ s'avère plus avantageuse que sur les orbitales d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} (t_2).

On peut expliquer cet état des choses, ainsi que le rapprochement relatif des niveaux e et t_2 dans le champ tétraédrique par rapport au champ octaédrique, en recourant à la représentation concrète, selon laquelle dans le tétraèdre les ligands sont disposés le long des diagonales du cube inscrit dans une sphère, alors que dans l'octaèdre ils sont situés sur ses faces:

$$\Delta_{\text{tétr}} = -\frac{4}{9}\Delta_{\text{oct}}. \qquad (6.7)$$

La figure 56 montre la scission des niveaux des orbitales d dans des champs d'autres symétries. Dans tous les cas présentés l'approche énoncée qui s'appuie sur les interactions de l'électron occupant des

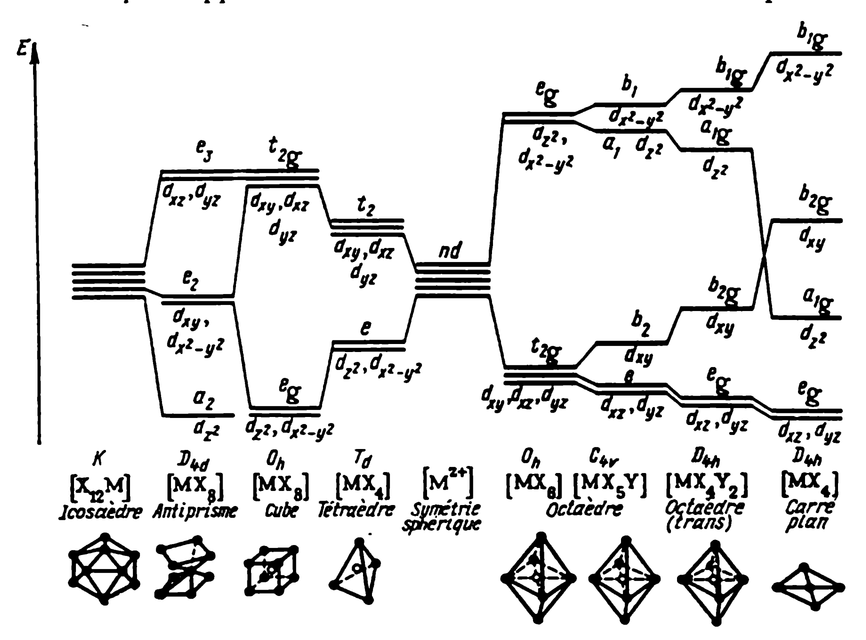


Fig. 56. Décomposition des niveaux d dans les champs de différentes symétries.

orbitales d isolées avec les charges des ligands, s'avère suffisante pour pouvoir obtenir l'image de la séparation des niveaux d que l'on voit sur la figure. Mais seul le calcul quantitatif est en mesure de fournir les valeurs relatives caractérisant la décomposition de niveaux isolés.

PROBLÈME 6.2. Expliquez le schéma de la scission des orbitales d de l'ion central suivant les champs de différentes symétries présenté sur la figure 56. Quels sont les champs où l'on assistera aussi à la décomposition des niveaux p de l'ion central?

6.3.2. Propriétés de symétrie des orbitales *d* dans les champs de ligands

Les notations t_{2g}, e_g, etc. servent à représenter la symétrie des fonctions d'onde des orbitales *d* de l'ion central se trouvant dans le champ des ligands d'une symétrie donnée. La présence d'un ou de plusieurs éléments de symétrie dans une molécule ou un ion permet de rattacher ces derniers à tel ou tel *groupe ponctuel.* L'étude des propriétés de symétrie à l'aide de la notion de groupes constitue l'objet d'une branche spéciale des mathématiques: la *théorie des groupes.* Cette théorie permet de résoudre efficacement, parmi autres, les problèmes relatifs à la construction et à la classification des orbitales moléculaires et des orbitales atomiques hybridées, à l'étude des vibrations moléculaires ou encore à l'étude de la décomposition des termes en champ cristallin.

Il ne nous appartient pas, dans le cadre du présent livre, de faire connaître en détail la théorie des groupes; mais il est indispensable d'expliquer, comment les fonctions d'onde (des orbitales *d*, en particulier) sont classées selon leurs propriétés de transformation lors des opérations relatives à la symétrie de différents groupes ponctuels. Dans ces cas-là il suffit, le plus souvent, de connaître ce qui va être énuméré:

1. Les orbitales non dégénérées, symétriques par rapport à l'axe principal de rotation sont désignées par « a » et les antisymétriques par « b ».
2. Les orbitales symétriques par rapport à l'axe de symétrie d'ordre 2, perpendiculaire à l'axe principal (ou au plan vertical de symétrie), sont désignées par « 1 », les antisymétriques par « 2 ».
3. Les orbitales symétriques par rapport au centre d'inversion sont désignées par « g », les antisymétriques par « u ».
4. Un trait ajouté à la notation littérale indique la symétrie par rapport au plan perpendiculaire à l'axe principal. Deux traits indiquent l'antisymétrie.
5. Les niveaux doublement dégénérés sont notés « e », triplement dégénérés « t ».

La notation t_{2g} pour certains niveaux des orbitales atomiques *d* placées dans un champ octaédrique veut donc dire que le groupe de symétrie octaédrique (O_h) possède un niveau triplement dégénéré et que les orbitales qui correspondent à ce niveau sont antisymétriques par rapport aux axes d'ordre deux C_2, perpendiculaires à l'axe principal C_4 (autrement dit, elles changent de signe lors d'une rotation autour de l'axe C_2). En outre, ces orbitales sont symétriques par rapport au centre d'inversion. Les orbitales e_g sont doublement dégénérées et symétriques par rapport au centre d'inversion. En champ tétraédrique (groupe de symétrie T_d) on n'utilise pas les notations « g » et « u » pour deux niveaux décomposés des orbitales *d*,

car le tétraèdre n'appartient pas aux groupes de symétrie incluant le centre d'inversion en tant qu'un élément de symétrie.

L'information sur les propriétés de symétrie des fonctions d'onde, contenue dans les notations ci-dessus, est essentielle. Rappelons que seules les orbitales possédant des éléments de symétrie communs à l'intérieur d'un même groupe de symétrie, présentent un recouvrement des fonctions d'onde différent de zéro. Les orbitales atomiques de ce type sont donc les seules à pouvoir se combiner en orbitales moléculaires. La prise en compte de ce principe fondamental permet, dans le cas des systèmes symétriques, d'obtenir la forme des orbitales moléculaires, construites comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, sans recourir pour autant au calcul direct. Nous nous servirons de cette possibilité plus d'une fois dans la suite de notre exposé.

Pour conclure, voici le *Tableau* qui regroupe les propriétés symétriques des orbitales *d* pour les groupes de symétrie répondant aux plus importantes configurations du nœud de coordination dans les complexes. Les données de ce tableau servent d'explication aux notations de la figure 56.

Tableau 24

Propriétés de symétrie des orbitales *d* dans différents groupes de symétrie

Coordinence	Configuration	Groupe de symétrie	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
4	Tétraèdre	T_d	e	e	t_2	t_2	t_2
	Carré	D_{4h}	a_{1g}	b_{1g}	b_{2g}	e_g	e_g
5	Pyramide carrée	C_{4v}	a_1	b_1	b_2	e	e
	Bipyramide trigonale	D_{3h}	a_1'	e'	e'	e"	e"
6	Octaèdre	O_h	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}

6.3.3. Evaluation quantitative des séparations

Le recours à la théorie des groupes permet de calculer les valeurs des séparations des niveaux dans les orbitales *d* de l'ion central pour les champs des ligands de différentes symétries. C'est cette approche qu'a choisie Bethe dans son travail.

Un calcul plus simple faisant appel à la théorie des perturbations (voir le paragraphe 1.5) s'avère suffisant pour le cas de la configuration électronique d^1. On peut considérer le potentiel V dans l'expres-

sion (6.1) comme une perturbation relativement petite (devant les interactions entre atomes). Alors, comme le stipule la théorie des perturbations pour le cas dégénéré, les corrections ε_k aux énergies de chaque orbitale d isolée sont calculables par résolution d'une équation séculaire du cinquième ordre (le terme ^2D est quintuplement dégénéré; on fait varier les nombres quantiques m de -2 à 2):

$$| v_{mm'} - \delta_{mm'}\varepsilon_k | = 0, \tag{6.8}$$

où $v_{mm'}$, éléments matriciels de la perturbation apportée par le potentiel des ligands V (voir l'expression (6.3)), sont calculés selon

$$v_{mm'} = \sum_j^N eq_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi_m^* \psi_{m'}}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} d\tau, \tag{6.9}$$

ψ_m, $\psi_{m'}$ étant les fonctions des orbitales d en coordonnées sphériques (voir le *Tableau 4*).

Le calcul des éléments de matrice (6.9), quoique assez compliqué, peut néanmoins être mené jusqu'au bout sous une forme analytique. Le procédé en a été décrit en détail dans quelques monographies relatives à la théorie du champ cristallin. Les résultats de ces calculs sont mis en tableau.

Tableau 25

Energies relatives des orbitales d pour différentes configurations des ligands X (en unités Dq). L'axe z est celui d'ordre supérieur

Coordinence	Type du complexe	Configuration	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
2	MX_2	Linéaire	10,28	—6,28	—6,28	1,14	1,14
4	MX_4	Tétraédrique	—2,67	—2,67	1,78	1,67	1,78
		Carrée	—4,28	12,28	2,28	—5,14	—5,14
5	MX_5	Pyramide carrée	0,86	9,14	—0,86	—4,57	—4,57
		Bipyramide trigonale	7,07	—0,82	—0,82	—2,72	—1,72
6	MX_6	Octaédrique	6,00	6,00	—4,00	—4,00	—4,00
8	MX_8	Cubique	—5,34	—5,34	3,56	3,56	3,56
		Antiprisme carré	—5,34	—0,89	—0,89	3,56	3,56

L'approximation de ligands ponctuels s'avérant trop simplifiée dans nombre de cas, ce n'est pas tellement les valeurs absolues de ε_k qu'il importe de connaître, mais plutôt leurs valeurs relatives dans les champs de symétrie différente. Dans ce dernier cas il est plus pratique d'utiliser les unités du paramètre empirique Dq de la configuration octaédrique des ligands. Les données relatives aux plus importantes configurations figurent au *Tableau 25*.

Ces données ont été utilisées pour représenter la décomposition des orbitales *d* sur la figure 56. Nous en reparlerons plus tard, en examinant les énergies de la stabilisation par le champ cristallin.

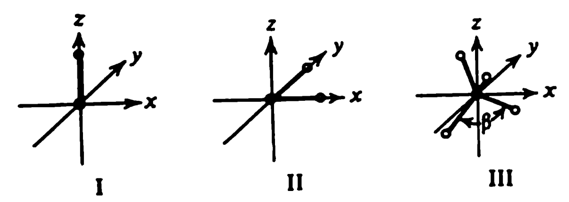


Fig. 57. Illustration des trois groupes primaires des ligands ML, ML_2 et ML_4.

Il s'ensuit de la relation (6.9) que les éléments matriciels des perturbations des niveaux des orbitales *d* sont calculés comme des fonctions additives. D'où une bonne méthode de calcul additif des énergies relatives de séparation des orbitales *d* pour différentes configurations de ligands, dans laquelle la configuration totale n'est composée que de trois types de groupes dits primaires (Krishnamurthy, Schaap, 1970). Les groupes primaires sont présentés sur la figure 57. Le *Tableau 26* donne les valeurs des énergies relatives des orbitales *d* pour les groupes primaires.

Pour calculer, par exemple, les énergies de séparation des orbitales *d* dans un champ des ligands octaédrique, on compose une configuration octaédrique comprenant deux groupes primaires (I) et deux groupes (II). Alors le potentiel du champ octaédrique a la forme

$$V_{oct} = 2v_{(I)} + 2v_{(II)}.$$

Un tel calcul additif des séparations relatives est particulièrement utile, lorsqu'il s'agit d'estimer d'une façon générale les séparations observées dans un complexe renfermant des ligands non équivalents. Examinons à titre d'exemple le calcul relatif aux niveaux éclatés des orbitales *d* dans un complexe octaédrique du type XVI.

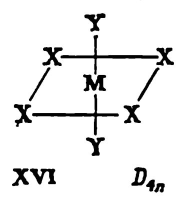


Tableau 26

Energies relatives des orbitales *d* pour trois configurations géométriques primaires des ligands (en unités *Dq*)

Coordinence	Type du groupe	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
1	(I)	5,14	—3,14	—3,14	0,57	0,57
2	(II)	—2,14	6,14	1,14	—2,57	—2,57
4	(III) tétraèdre régulier ($\beta = 109°28'$)	—2,67	—2,67	1,78	1,78	1,78
	(III) tétraèdre allongé ($\beta = 90°$)	0,64	—5,14	—2,64	3,57	3,57
	(III) tétraèdre aplati ($\beta = 120°$)	—3,70	—1,43	4,30	0,465	0,465
6	1 ligand sur l'axe z	5,14	—3,14	—3,14	0,57	0,57
	1 ligand sur l'axe z	5,14	—3,14	—3,14	0,57	0,57
	2 ligands dans le plan xy	—2,14	6,14	1,14	—2,57	—2,57
	2 ligands dans le plan xy	—2,14	6,14	1,14	—2,57	—2,57
	Energie totale des 6 ligands de l'octaèdre	6,00	6,00	—4,00	—4,00	—4,00

La configuration XVI peut être obtenue à l'aide de deux groupes primaires MX_2 de type (II) et de deux groupes primaires MY de type (I). Les résultats du calcul seront exprimés par l'intermédiaire de deux paramètres empiriques, Dq_x et Dq_y, dont chacun caractérise la valeur de la séparation $\Delta = 10\,Dq$ dans les complexes octaédriques MX_6 et MY_6, respectivement:

Energie des orbitales d	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
2 ligands Y — groupe primaire (I) . . .	$10,28\,Dq_y$	$-6,28Dq_y$	$-6,28Dq_y$	$1,14Dq_y$	$1,14Dq_y$
4 ligands X — groupe primaire (II) . . .	$-4,28\,Dq_x$	$12,28Dq_x$	$2,28Dq_x$	$-5,14Dq_x$	$-5,14Dq_x$
Total ($Dq_y = 1,25Dq_x$)	$8,57\,Dq_x$	$4,43Dq_x$	$-5,57Dq_x$	$-3,715Dq_x$	$-3,715Dq_x$
Symétrie de l'orbitale d (D_{4h})	a_{1g}	b_{1g}	b_{2g}	e_g	e_g

PROBLÈME 6.3. Confrontez l'aspect général de la décomposition des niveaux dans un octaèdre bisubstitué *trans* (le calcul ci-dessus) à la décomposition dans l'octaèdre MX_4Y_2 de la figure 56. Précisez, si la figure 56 présente les liaisons M—Y allongées ou raccourcies (les charges ponctuelles des ligands X et Y seront supposées égales).

PROBLÈME 6.4. Représentez schématiquement les niveaux éclatés des orbitales d dans deux octaèdres *cis* MX_4Y_2 et MX_3Y_3, en posant $Dq_y = 1,25Dq_x$.

6.3.4. Série spectrochimique

Il paraît important d'estimer l'ordre de grandeur pour $\Delta = 10\,Dq$. On peut puiser ces valeurs dans les données expérimentales relatives aux spectres d'absorption des ions à coordination octaédrique, dont la couche d renferme un seul électron (terme d'état fondamental ^2D).

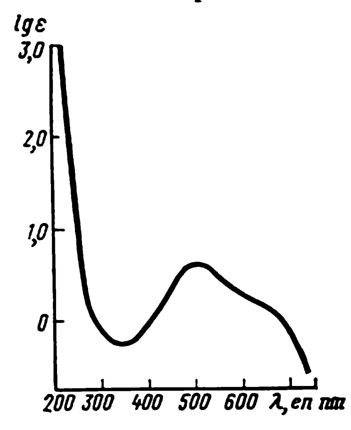


Fig. 58. Spectre d'absorption de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

On trouve sur la figure 58 le spectre d'absorption du complexe octaédrique $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Dans le domaine d'ondes longues il existe une bande de faible intensité, dont le maximum d'absorption est situé à 20 400 cm^{-1}. Cette bande qui provoque la coloration violette des solutions du complexe, est absente dans le sulfate anhydre ou dans le chlorure de titane trivalent. Sa nature est liée à la décomposition des niveaux d dans le champ octaédrique et à la transition électronique du niveau t_{2g} au niveau e_g. L'énergie de cette transition est égalée à la différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g, soit $10Dq$. Si l'ion central renferme plus d'un électron, il est nécessaire d'apporter des corrections pour obtenir la valeur de $10Dq$, mais cet ordre de grandeur est bien traduit par l'énergie de la transition spectrale située dans le domaine des ondes les plus longues du spectre du complexe. Dans le cas général, les valeurs de $10Dq$ varient, pour différents ions centraux et ligands, entre 1 et 4 eV (8000 à 35 000 cm^{-1}).

Il est à noter la faible intensité des transitions *d-d* dans les complexes octaédriques. La règle de sélection $\Delta L = \pm 1$ (voir le paragraphe 3.9) garde sa valeur pour les entourages octaédriques possédant un centre d'inversion. Les transitions *d-d* ($\Delta L = 0$) sont donc interdites par symétrie. L'apparition des bandes correspondant aux transitions *d-d* est le fait des interactions relatives aux oscillations électroniques. Suite au mouvement oscillatoire ininterrompu des atomes dans les molécules certaines de ces dernières sont (en raison de l'asymétrie des oscillations), à chaque instant donné, faiblement déformées par rapport à la géométrie octaédrique parfaite. C'est grâce à ces déformations qu'il devient possible d'observer de faibles bandes d'absorption des transitions électroniques formellement interdites.

Sur la base de l'étude d'une grande quantité de résultats expérimentaux relatifs aux spectres électroniques d'absorption des complexes et en recourant aux estimations théoriques on a pu formuler quelques règles définissant la dépendance de la quantité $10Dq$ du type de l'ion central et du ligand. Le plus grand intérêt s'attache à la *règle de la série spectrochimique*.

La valeur de $10Dq$ croît de gauche à droite le long de la série des ligands les plus caractéristiques présentée ci-dessous, la nature de l'ion central ne pouvant pas modifier cet ordre :

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS < NH_3 \sim$$
$$\sim Py < En < NO_2^- < CN^-, \qquad (6.10)$$

où Py-pyridine ; En-éthylènediamine.

En plus de cette règle, mentionnons encore deux principes plus ou moins généraux.

Les ligands étant les mêmes, la plus grande valeur de $10Dq$ dans les complexes correspond aux ions centraux porteurs des charges les plus élevées. Ainsi, $10Dq$ est d'environ 20 000 cm^{-1} pour $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ et de 9700 cm^{-1} pour $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

Pour les complexes formés par les ions de métaux de transition appartenant à des périodes différentes de la classification périodique, mais ayant la même couche électronique, la valeur de $10Dq$ est approximativement constante, si les systèmes de ligands sont semblables.

PROBLÈME 6.5. On peut voir sur la figure 58 que la bande d'absorption de la transition *d-d* dans le complexe $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ est bien floue, ce qui s'explique par les effets d'oscillations électroniques (voir plus bas le paragraphe 6.5); il n'en reste pas moins que le spectre de la solution aqueuse du complexe $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ ne présente, comme le laisse prévoir l'aspect de la décomposition des niveaux dans le champ octaédrique, qu'une seule bande de transition électronique. Mais lorsqu'on détermine le spectre d'absorption de ce complexe en phase solide, on trouve deux bandes des transitions *d-d*, à 15 000 et à 18 300 cm^{-1}. Expliquez l'origine de ces bandes, rattachez-les aux transitions électroniques déterminées tout en faisant entrer en ligne de compte la modification de la

structure du nœud de coordination du complexe dans l'état cristallin par rapport à son état dissous.

PROBLÈME 6.6. L'ion $[CuCl_4]^{2-}$ du complexe $Cs_2[CuCl_4]$ a une structure de tétraèdre aplati ($\beta \approx 120°$). Expliquez l'origine des trois bandes d'absorption dans le spectre de ce complexe, situées dans l'infrarouge proche (aux alentours de 9000, 8000 et 5000 cm^{-1}).

6.3.5. Complexes à champ fort et à champ faible. Théorie du champ cristallin et les propriétés magnétiques des complexes

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que les complexes, dont l'ion central ne renferme dans sa couche *d* qu'un seul électron. L'évaluation de $10Dq$ et des énergies relatives de séparation des orbitales *d* nous permet d'aborder une description simple, mais suffisamment fidèle de la répartition de plusieurs électrons entre les orbitales *d* de l'ion central. Il est clair que le résultat de cette répartition dans une couche incomplète fournira le nombre d'électrons non appariés du complexe et, par conséquent, ses propriétés magnétiques.

Or, ainsi que dans le cas des atomes à plusieurs électrons, nous aurons ici affaire à deux effets principaux qu'il faudra prendre en considération et apprécier quantitativement et qui agissent souvent dans les directions opposées: la tendance des électrons à former une couche complète et la tendance à former une configuration électronique à nombre maximal de spins non appariés.

Examinons d'abord une configuration octaédrique régulière des ligands autour de l'ion central. La décomposition des niveaux énergétiques des orbitales *d* dans cette configuration est montrée sur la figure 55. Il est facile de voir que lorsqu'il n'y a qu'un, deux ou trois électrons, la seule disposition électronique possible est celle schématisée dans le *Tableau 27*. De même pour les configurations d^8 et d^9 (ainsi que d^{10}): il n'existe qu'une seule façon de disposer les électrons sur les niveaux t_{2g} et e_g pour satisfaire simultanément à l'exigence de la multiplicité maximale et à celle du nombre maximal d'électrons sur le niveau énergétique le plus bas.

Mais pour les configurations électroniques d^4, d^5, d^6 et d^7 il existe deux possibilités de disposition. Dans le premier cas le niveau inférieur t_{2g} est peuplé aussi complètement que le permet le nombre total d'électrons. Dans le second cas, c'est la condition du nombre maximal d'électrons non appariés qui est déterminante. Il est clair que le choix d'une de ces deux possibilités de remplissage de la couche électronique de l'ion central sera, essentiellement, conditionné par la valeur de la séparation entre les niveaux t_{2g} et e_g, c'est-à-dire, par le paramètre $10Dq$. Lorsque cette valeur est élevée, comme c'est le cas des ligands figurant dans la partie droite de la série spectrochimique, l'ion central forme une couche électronique comportant un nombre maximal d'électrons sur le niveau inférieur t_{2g}. Le *champ*

électrostatique des ligands est alors considéré comme *fort*, les ligands formant un tel champ sont appelés *ligands de champ fort* et les complexes sont dits *à spin faible.*

La séparation étant relativement peu élevée dans un *champ des ligands faible* (partie gauche de la série spectrochimique), c'est alors la tendance à la formation des termes à multiplicité maximale qui prédomine. Les complexes de ce type sont *à spin élevé.*

Les valeurs théoriquement attendues du moment magnétique qui figurent dans le *Tableau 27* ont été calculées dans l'hypothèse d'une nature purement de spin de cette grandeur qui ne dépendrait que du nombre d'électrons non appariés selon la relation (3.87). Il découle de la comparaison avec les valeurs expérimentales présentées que, malgré les écarts observés pour les complexes, dont l'ion central comporte beaucoup d'électrons *d*, écarts dus à l'interaction spin-orbite, il est néanmoins possible, pratiquement dans tous les cas, de déterminer avec certitude le nombre d'électrons non appariés de l'ion central en se référant à la valeur du moment magnétique du complexe et donc de ranger ce dernier dans un des deux types décrits (spins faible et élevé).

Ainsi, le moment magnétique des complexes $[FeF_6]^{3-}$, déterminé expérimentalement en solution, vaut $6{,}0\beta_M$ environ. Cette valeur est en accord avec le moment magnétique attendu pour un complexe spin élevé à cinq électrons non appariés et aussi avec le fait que la quantité $\Delta = 10Dq$ pour le fluor situé dans la partie gauche de la série spectrochimique vaut 13 900 cm^{-1}. Pour un autre complexe de fer, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $\Delta \approx 30\,000$ cm^{-1} et son moment magnétique vaut quelque $1{,}8\beta_M$.

Une analyse simple, analogue à celle décrite ci-dessus pour les complexes octaédriques, est également possible dans le cas des complexes tétraédriques. Bien que, pour certaines configurations d'électrons *d* dans le champ des ligands tétraédrique, on puisse théoriquement s'attendre à des états de spin faible des complexes, il ne faut pas perdre de vue la relation (6.7). Selon cette relation, le champ tétraédrique est très faible devant l'octaédrique. En effet, les complexes tétraédriques à bas spin sont inconnus même pour les ligands se trouvant tout à fait à droite de la série spectrochimique (6.10).

PROBLÈME 6.7. Déterminez la configuration des électrons *d* de l'ion central dans les complexes tétraédriques, pour lesquels les états de spin faible sont théoriquement possibles.

La déformation tétragonale de la configuration octaédrique d'un nœud de coordination lève, comme le montre la figure 56, la dégénérescence des orbitales e_g de l'octaèdre. Cet effet, s'il est assez prononcé pour produire une décomposition suffisante du niveau e_g, peut avoir des conséquences magnétochimiques particulièrement intéressantes pour la configuration électronique d^8. En champ fort

Tableau 27

Distributions électroniques dans les complexes octaédriques pour les champs des ligands fort et faible ; valeurs calculées et expérimentales des moments magnétiques des complexes

Nombre d'élec trons d	Ion central	Champ des ligands faible				Champ des ligands fort			
		configuration électronique	nombre d'électrons non appariés	moment magnétique théorique, β_M	moment magnétique expérimental, β_M	configuration électronique	nombre d'électrons non appariés	moment magnétique théorique, β_M	moment magnétique expérimental, β_M
1	Ti^{3+}, V^{4+}	$(t_g)^1$	1	1,73	1,65-1,78	—	—	—	—
2	V^{3+}	$(t_g)^1 (t_g)^1$	2	2,83	2,75-2,85	—	—	—	—
3	V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	$(t_g)^1 (t_g)^1 (t_g)^1$	3	3,87	3,7-4,0	—	—	—	—
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	$(t_g)^1 (t_g)^1 (t_g)^1 (e_g)^1$	4	4,90	4,75-5,00	$(t_g)^2 (t_g)^1 (t_g)^1$	2	2,83	3,18-3,30
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	$(t_g)^1 (t_g)^1 (t_g)^1 (e_g)^1 (e_g)^1$	5	5,92	5,65-6,10	$(t_g)^2 (tg)^2 (t_g)^1$	1	1,73	1,8-2,5
6	Fe^{2+}, Co^{3+}	$(t_g)^2 (t_g)^1 (t_g)^1 (e_g)^1 (e_g)^1$	4	4,90	4,3-5,7	$(t_g)^2 (t_g)^2 (t_g)^2$	0	0	0
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	$(t_g)^2 (t_g)^2 (t_g)^1 (e_g)^1 (e_g)^1$	3	3,87	4,3-5,2	$(t_g)^2 (t_g)^2 (t_g)^2 (e_g)^1$	1	1,73	1,8-2,0
8	Ni^{2+}	$(t_g)^2 (t_g)^2 (t_g)^2 (e_g)^1 (e_g)^1$	2	2,83	2,8-3,5	$(t_g)^2 (t_g)^2 (t_g)^2 (e_g)^1 (e_g)^1$	2	2,83	2,8-3,5
9	Cu^{2+}	$(t_g)^2 (t_g)^2 (t_g)^2 (e_g)^2 (e_g)^1$	1	1,73	1,7-2,2	$(t_g)^2 (t_g)^2 (t_g)^2 (e_g)^2 (e_g)^1$	1	1,73	1,7-2,2
10	Zn^{2+}	$(t_g)^2 (t_g)^2 (t_g)^2 (e_g)^2 (e_g)^2$	0	0	0	$(t_g)^2 (t_g)^2 (t_g)^2 (e_g)^2 (e_g)^2$	0	0	0

les complexes formés par de tels ions centraux à coordination octaédrique peuvent présenter un état de spin faible, c'est-à-dire, être diamagnétiques.

Bien qu'un tel résultat n'ait jamais été constaté expérimentalement pour les complexes octaédriques déformés d'ions, au fond c'est cet effet qui explique le diamagnétisme des complexes plans de Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Rh^{1+}, Au^{3+}. Leur configuration plane peut en effet être considérée comme un octaèdre extrêmement étiré le long d'un de ses axes. Comme en témoignent la figure 56 et le *Tableau 25*, la séparation des orbitales supérieures b_{1g} et b_{2g} dans les complexes carrés peut atteindre des valeurs bien élevées. C'est la raison pour laquelle on ne connaît actuellement aucun complexe d'ions d^8 à spin élevé.

L'exemple des complexes formés par les ions centraux à la couche électronique d^8 illustre d'une manière nette l'intérêt que présentent les données magnétochimiques pour la résolution de certains problèmes stéréochimiques relatifs aux composés de coordination. Pour les *bis*-salicylaldiminates de nickel N-substitués (structure XVII) deux configurations des liaisons de l'ion central sont possibles: soit une configuration plane (caractéristique surtout des ions d^8, voir le paragraphe 6.3.7), soit une configuration tétraédrique. En effet, si le substituant R sur l'azote est représenté par un *n*-alkyle, les complexes XVII sont diamagnétiques, comme il faut s'y attendre pour la coordination plane XVIII:

XVII XVIII XIX

Mais le moment magnétique du complexe XVII [R = $C(CH_3)_3$], mesuré en solution, vaut 3,3 β_M, témoignant de la présence dans l'ion central de deux électrons non appariés et, donc, de la structure tétraédrique XIX des molécules. Dans les cas où R est un alkyle secondaire (*iso*-C_3H_7, cyclohexyle), le moment magnétique mesuré possède une valeur intermédiaire entre 0 et 3,3 β_M. Ce résultat permet de conclure à l'existence, en solution, de l'équilibre conformationnel XVIII $\rightleftharpoons$ XIX. La teneur en complexe tétraédrique paramagnétique et le moment magnétique effectif observé en solution sont fonction de la température de la solution.

6.3.6. Energie de stabilisation par champ cristallin

Les hypothèses sur les champs des ligands forts ou faibles, ainsi que les données sur les énergies relatives des orbitales *d* placées dans les champs de différente symétrie sont utilisées dans le cadre de la

théorie du champ cristallin pour expliquer l'intérêt de tel ou tel type de coordination en fonction de la configuration électronique de l'ion central. On introduit à cet effet la notion d'énergie de stabilisation par champ cristallin. Cette énergie est estimée par rapport à un niveau électronique non éclaté dans un champ des ligands à symétrie sphérique, à l'aide des données du *Tableau 25*. Il s'agit donc de déterminer la configuration électronique de l'ion central dans un champ des ligands fort ou faible et de calculer l'énergie totale des électrons.

Les résultats de ces calculs sont rassemblés au *Tableau 28*.

Tableau 28

Energies de stabilisation par champ cristallin pour les complexes d'ions centraux de différentes configurations électroniques (en unités *Dq*) dans les champs des ligands forts et faibles

Ion central		Octaèdre		Carré		Tétraèdre *)
configuration électronique	exemples	champ faible	champ fort	champ faible	champ fort	champ faible
d^0	Na^+, Sc^{3+}	0	0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}, V^{4+}, U^{4+}	—4	—4	—5,14	—5,14	—2,67
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}	—8	—8	—10,28	—10,28	—5,34
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	—12	—12	—14,56	—14,56	—3,56
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	—6	—16	—12,28	—19,70	—1,78
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}, Os^{3+}	0	—20	0	—24,84	0
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}, Ir^{3+}	—4	—24	—5,14	—29,12	—2,67
d^7	Co^{2+}, Rh^{2+}	—8	—18	—10,28	—26,84	—5,34
d^8	Ni^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}	—12	—12	—14,56	—24,56	—3,56
d^9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	—6	—6	—12,28	—12,28	—1,78
d^{10}	Cu^+, Zn^{2+}, Ag^+	0	0	0	0	0

*) Les complexes tétraédriques à champ fort n'étant pas connus, on n'a présenté que les résultats relatifs au champ faible.

En utilisant les résultats du *Tableau 28* il ne faut pas oublier qu'une comparaison directe des énergies de stabilisation pour les complexes à spin élevé et faible est impossible. Dans le premier cas il faut tenir compte du fait que les électrons de l'ion central tendent à occuper des orbitales isolées.

On a dans ce cas un gain d'énergie par électron, égal à l'intégrale d'échange K_{ij} (i et j étant les indices des orbitales d); ce gain énergétique couvre en partie ou même dépasse la perte en énergie orbitale. En outre, il ne faut pas perdre de vue le caractère approxi-

matif des principes de la théorie du champ cristallin; on insiste donc plutôt sur les tendances que sur les résultats numériques.

Il découle du *Tableau 28* que l'énergie de stabilisation est nulle pour les configurations électroniques d^0, d^{10} et aussi d^5, lorsque le champ des ligands est faible. C'est pourquoi les complexes d'ions centraux correspondants (*Tableau 28*) ne présentent que les coordinations octaédrique et tétraédrique (quatre ligands), attendues sur la base de la théorie de la répulsion entre paires électroniques des orbitales de valence. La coordination tétraédrique s'observe dans le cas des ions $[FeCl_4]^{1-}$, MnO_4^-, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$.

En général, la coordination tétraédrique est un fait relativement rare, si on la compare à la structure plane des composés de coordination. Les exemples les plus caractéristiques sont connus pour les complexes d'ions centraux de type d^7, tel $[CoCl_4]^{2-}$. On comprend d'où provient la stabilisation d'un nœud de coordination tétraédrique pour les ions, en confrontant les énergies de stabilisation des systèmes tétraédriques à celles des systèmes octaédriques et plans dans le champ des ligands faible. On peut aussi signaler (toujours sur la base du *Tableau 28*) une stabilité particulière de la structure octaédrique pour les ions d^6 du champ fort et de la structure plane pour les ions d^9.

Les valeurs de l'énergie de stabilisation par champ cristallin sont, en outre, largement appliquées à l'interprétation qualitative de nombreuses propriétés des composés de coordination: chaleurs de formation, chaleurs d'hydratation des ions, constantes de stabilité, réactivité.

6.3.7. Un examen plus rigoureux de la décomposition des niveaux pour les configurations d^n des ions centraux

Si l'ion central possède plus d'un électron dans la couche d, il devient nécessaire de prendre en considération l'interaction entre électrons, dont on n'a pas tenu compte de façon explicite dans le raisonnement précédent. Le schéma du calcul de la décomposition des états énergétiques de ces ions dans les champs des ligands se complique considérablement et implique, dans le cas général, une analyse théorique de groupe. Soulignons les points les plus importants.

Dans les *champs faibles* formés par les ligands on peut considérer que l'interaction entre électrons d est beaucoup plus forte que leur interaction avec les ligands chargés, ces derniers pouvant être traités comme une perturbation. On peut alors classer les états énergétiques d'un système d'électrons d^n dans le cadre du schéma de Russell-Saunders (paragraphe 3.6.2).

Les décompositions sont calculées comme décrit au paragraphe 6.3.3 avec le potentiel (6.3), mais en prenant comme fonctions d'onde pour le calcul des éléments matriciels (6.9) les fonctions du

terme LS Ψ (L, M, S, M_S) que l'on obtient à partir des micro-états du terme correspondant (paragraphe 3.7). D'après les calculs, dans les champs des ligands électrostatiques octaédrique, tétraédrique et cubique les termes de l'ion central se décomposent, indépendamment de la multiplicité, de la manière suivante :

$$\begin{aligned} &S \to A_1\,(1); \qquad P \to T_1\,(3);\\ &D \to E\,(2) + T_2\,(3);\\ &F \to A_2\,(1) + T_1\,(3) + T_2\,(3);\\ &G \to A_1\,(1) + E\,(2) + T_1\,(3) + T_2\,(3). \end{aligned} \tag{6.11}$$

Les notations A, E, T et les indices jouent le même rôle que les notations du paragraphe 6.3.2, désignant la dégénérescence et la symétrie. Les lettres capitales sont utilisées pour classer la symétrie de la fonction d'onde du système à plusieurs électrons, alors que les minuscules a, e, t servent à systématiser les fonctions d'onde d'orbitales isolées. On a mis entre parenthèses le degré de dégénérescence de chaque niveau éclaté.

Ti^{3+} V^{3+} Cr^{3+} Mn^{3+} Fe^{3+} Co^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+}
V^{2+} Cr^{2+} Mn^{2+} Fe^{2+}

Fig. 59. Décomposition des termes de l'état fondamental pour une série d'ions (de Ti^{3+} à Cu^{2+}) en champ octaédrique. Les chiffres entre parenthèses indiquent le degré de dégénérescence du niveau correspondant.

Les termes d'état fondamental pour les ions de métaux de transition de la troisième période sont facilement établis à l'aide des règles du paragraphe 3.7.

$$\underset{^2D}{d^1(Ti^{3+})}\,\underset{^3F}{d^2(V^{3+})}\,\underset{^4F}{d^3(Cr^{3+})}\,\underset{^5D}{d^4(Mn^{3+})}\,\underset{^6S}{d^5(Fe^{3+})}\,\underset{^5D}{d^6(Fe^{2+})}\,\underset{^4F}{d^7(Co^{2+})}\,\underset{^3F}{d^8(Ni^{2+})}\,\underset{^2D}{d^9(Cu^{2+})}$$

La disposition des termes est symétrique par rapport au terme S de la configuration d^5. Les diagrammes de décomposition de niveaux des termes selon (6.11) sont également symétriques par rapport au terme de la configuration d^5 (fig. 59).

Les diagrammes de décomposition pour les configurations d^1 et d^9 sont équivalents, excepté l'ordre inversé des états énergétiques E_g et T_{2g} *).

Des arguments similaires sont également valables pour les configurations d^2 et d^8, d^3 et d^7, d^4 et d^6. Pour le cas d'un champ faible se vérifie encore une règle de complémentarité: d^n et d^{5-n} ont les mêmes décompositions, mais avec l'ordre inverse des états. Ainsi apparaissent les paires complémentaires d^1 et d^4, d^2 et d^3. Finalement, dans un champ des ligands faible, on n'a besoin de calculs que pour les configurations d^1 et d^2. On a représenté sur les figures 60 et 61 les diagrammes de décomposition du terme fondamental des configurations d^1 et d^2 dans des champs des ligands faibles octaédrique et tétraédrique.

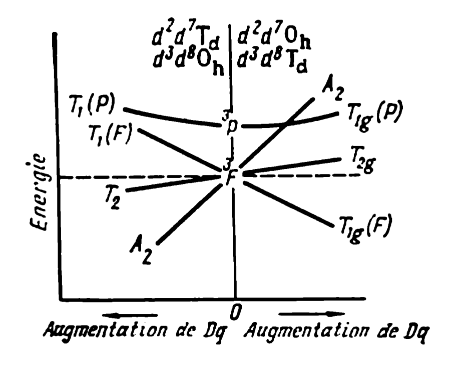


Fig. 60. Diagramme d'Orgel pour les complexes d^2, d^3, d^7 et d^8.

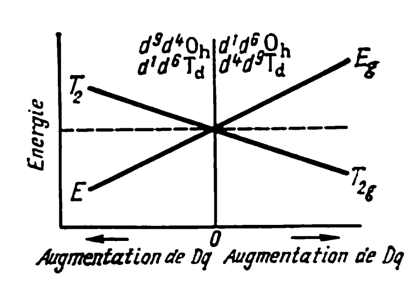


Fig. 61. Diagramme d'Orgel pour les complexes d^1, d^4, d^6 et d^9.

Dans le champ tétraédrique les états décomposés de chaque terme sont disposés dans l'ordre inverse par rapport à ce que l'on a dans le champ octaédrique, c'est pourquoi les diagrammes de décomposition des figures 60 et 61, dits *diagrammes d'Orgel*, couvrent tous les cas possibles pour les configurations d^1 à d^9 des ions centraux des champs tétraédrique et octaédrique. On ne voit sur ces figures que la décomposition des termes d'états fondamentaux qui va croissant avec l'augmentation de la force du champ des ligands. Dans le cas général, en utilisant le schéma d'obtention des termes d'atomes multiélectroniques à partir de micro-états et en établissant les termes d'états excités, on peut construire, suivant les règles (6.11) et compte

*) Il est à souligner qu'il ne s'agit pas ici de l'inversion de l'ordre des orbitales t_{2g} et e_g des électrons d. Pour la configuration d^9 dans un champ octaédrique ces orbitales sont occupées comme montré au *Tableau 27*. Mais la fonction d'onde d'un système à 9 électrons, écrite sous forme d'un déterminant de Slater approprié, appartient, dans le cas d'un tel peuplement, à la représentation E_g (double dégénérescence).

tenu des conditions de complémentarité, les diagrammes de décomposition complets. La connaissance de ces diagrammes est particulièrement importante pour interpréter des spectres électroniques d'absorption. Ainsi, on peut déduire de la figure 60 l'existence de trois transitions électroniques permises par les règles de sélection ($\Delta S = 0$, $\Delta L = \pm 1$) dans le domaine d'ondes longues du spectre d'absorption des complexes octaédriques Ni^{2+} (d^8) :

$$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}, \quad {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}\,(F) \quad \text{et} \quad {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}\,(P).$$

En effet, comme en témoigne la figure 62, on distingue nettement trois bandes d'absorption attribuables aux transitions électroniques mentionnées dans le domaine des transitions *d-d* des complexes octaédriques du nickel.

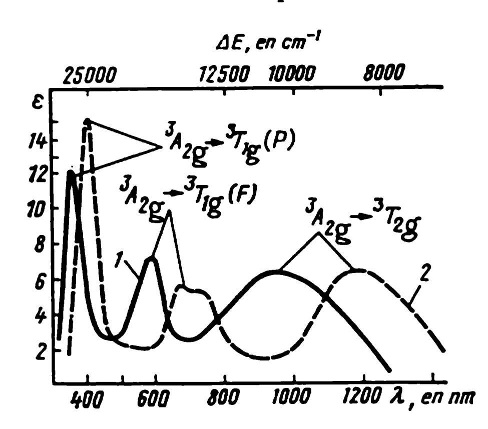


Fig. 62. Coefficient d'extinction molaire (ε) pour quelques complexes de Ni (II) en solution dans le nitrométhane: *1* — $Ni(NH_3)_3(ClO_4)_2$; *2* — $Ni\,[CH_3C(O)N(CH_3)_2]_6\,(ClO_4)_2$.

Dans le cas d'un *champ des ligands fort* la décomposition des niveaux *d* d'ions à plusieurs électrons ne peut plus être décrite à l'aide des diagrammes présentés sur les figures 60 et 61. Dans le champ fort, l'interaction électrons *d*-ligands est plus forte que l'interaction électrostatique entre électrons *d*. Le couplage *LS* n'existe donc plus et chaque électron *d* choisit l'orbitale où sa répulsion par les charges négatives des ligands serait minimale. Or, une orbitale ne pouvant contenir plus de deux électrons, les orbitales *d* se remplissent, dans un champ fort, selon le schéma du *Tableau 27*.

Le cas le plus général est celui des *champs des ligands* dits *arbitraires*, intermédiaires entre champs fort et faible. Le calcul des niveaux éclatés devient alors encore plus compliqué. Tanabe et Sugano (1954) ont effectué le calcul de la décomposition dans un champ arbitraire pour différentes configurations d^n ; ils ont présenté leurs résultats sous forme de diagrammes montrant la décomposition des termes en fonction de la force du champ ($\Delta = 10Dq$). Ces diagrammes sont reproduits par plusieurs aide-mémoire et monographies relatifs à la chimie des composés de coordination. De même que les diagrammes d'Orgel, ils sont très utiles lors de l'interprétation des spectres d'absorption.

6.4. APPLICATION DE LA THÉORIE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES À LA DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES COMPOSÉS DE COORDINATION. THÉORIE DU CHAMP DES LIGANDS

La théorie du champ cristallin est un modèle extrêmement précieux du point de vue de la description des propriétés des composés de coordination. Ce modèle est basé sur la considération de la structure orbitale du seul atome (ion) central du complexe, sans faire entrer en ligne de compte les orbitales du ligand.

La théorie du champ cristallin ne peut donc, par principe, tenir compte de certains effets importants qui contribuent à déterminer la nature de la liaison chimique dans les composés de coordination. Ainsi, elle ne peut être appliquée aux complexes π où les orbitales de ligands sont à plusieurs centres; on n'y trouve pas de place pour la *liaison dative* (lorsque les paires électroniques *d* « font don » de leur densité électronique aux orbitales vacantes du ligand; cette liaison est analogue à la liaison donneur-accepteur et joue un rôle essentiel lors de la formation de certains complexes à champ des ligands fort : cyanures, etc.). D'une façon générale, toutes les caractéristiques d'un complexe qui se manifestent dans le comportement du ligand (réactions non typiques des ligands coordinés, redistribution de la densité des électrons non appariés des complexes paramagnétiques sur les orbitales du ligand, bandes des transitions métal-ligand dans les spectres électroniques, etc.) échappent à la théorie du champ cristallin.

C'est le calcul des fonctions d'onde totales du complexe pris comme un tout (et non en se bornant seulement à l'ion central) selon la méthode des orbitales moléculaires qui permet d'examiner la structure électronique des complexes de la façon la plus globale. Dans le domaine des composés de coordination les généralisations obtenues sur la base de la méthode des orbitales moléculaires ont reçu le nom de *théorie du champ des ligands*. Cette théorie est particulièrement caractérisée par le fait que, vu la symétrie du nœud de coordination habituellement bien haute, les orbitales moléculaires de la molécule ou de l'ion d'un composé de coordination sont aisément classées suivant leur symétrie, et leur formation à partir des orbitales des ligands peut souvent être schématisée sans que l'on ait recours à des calculs concrets.

6.4.1. Orbitales moléculaires des composés de coordination

Examinons un complexe octaédrique ML_6^{k+}, où M est un métal de transition de la troisième période et L est un ligand de type NH_3. Dans ce complexe les liaisons de coordination se forment par donation des électrons appartenant à l'orbitale σ hybride (approximative-

ment de type sp^3) de la paire non partagée de l'azote aux orbitales vacantes $3d$, $4s$ et $4p$ du métal. Le problème consiste à calculer les orbitales moléculaires de valence du complexe qui sont formées par six orbitales σ hybrides des ligands mélangées aux orbitales de valence du métal. S'il s'agit d'un complexe octaédrique, on peut choisir les axes de coordonnées tels que montrés sur la figure 63 et disposer les ligands le long de ces axes.

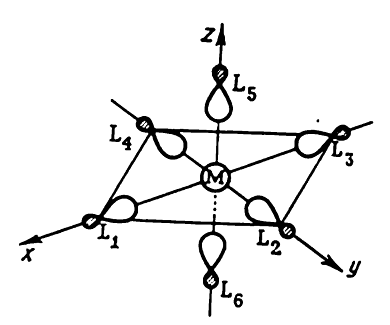


Fig. 63. Orbitales σ des ligands L (NH_3, H_2O, CN, . . .) d'un complexe octaédrique ML_6^{K+}.

Ainsi, la base complète d'orbitales atomiques de valence est composée de 15 orbitales, dont neuf proviennent du métal et six des ligands. Seules pourront s'engager dans les orbitales moléculaires à côté des différentes orbitales du métal les combinaisons d'orbitales atomiques de ligands transformées selon les mêmes types de symétrie du groupe ponctuel O_h (voir le paragraphe 6.3.2). On peut aisément trouver les combinaisons appropriées d'orbitales atomiques σ des ligands (dites orbitales de groupe). Elles sont présentées dans le *Tableau 29*.

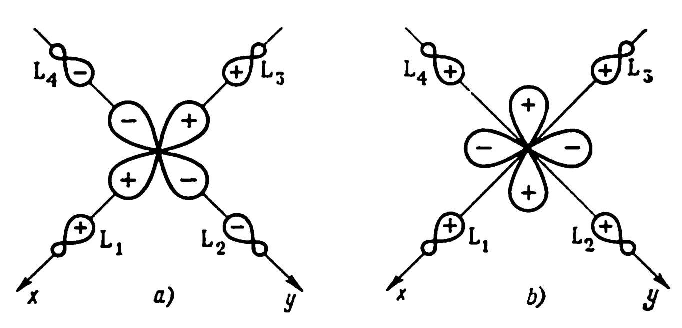


Fig. 64. Formation de l'orbitale moléculaire e_g du complexe à partir de l'orbitale atomique $d_{x^2-y^2}$ du métal et de l'orbitale de groupe $(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$ (*a*). Absence de recouvrement de l'OA d_{xy} du métal avec les orbitales des ligands (*b*).

La figure 64, *a* illustre le choix d'une orbitale de groupe de symétrie e_g pouvant se combiner avec l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du métal. La figure 64, *b* aide à comprendre, pourquoi toute combinaison d'orbitales atomiques σ des ligands donne un recouvrement nul avec les orbitales d de type t_{2g} du métal.

Tableau 29

Orbitales de valence du métal et orbitales de groupe des ligands dans un complexe octaédrique ML_6^{n+}

Métal	Ligand	Type de symétrie
$4s$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$	a_{1g}
$4p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$	
$4p_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$	t_{1u}
$4p_z$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5-\sigma_6)$	
$3d_{z^2}$ $(3d_{2z^2-x^2-y^2})$	$\frac{1}{\sqrt{12}}(-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4+2\sigma_5+2\sigma_6)$	e_g
$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$	
$3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$	—	t_{2g}

Les calculs faits pour plusieurs complexes de type ML_6^{n+} dans des approximations différentes (voir plus loin les chapitres 9 et 13) donnent une image concordante des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires (fig. 65). On peut y voir que les orbitales atomiques t_{2g} du métal deviennent, dans le complexe, des orbitales moléculaires non liantes. On se rend aisément compte que la totalité des orbitales moléculaires du complexe, liantes comme non liantes, renferment 18 électrons qui forment une couche électronique complète.

Dans un cas plus général que celui que l'on vient d'examiner, les ligands L peuvent aussi former des liaisons avec l'ion central à l'aide de leurs orbitales atomiques p, dont les axes sont perpendiculaires aux liaisons M—L. Il y a alors possibilité d'avoir deux types de liaison π. Les orbitales de groupe des ligands appartenant à deux types π différents sont montrées sur les figures 66, *b*, *c*. Les orbitales de groupe du premier type sont capables de former des orbitales moléculaires π du complexe par recouvrement avec des orbitales atomiques p du métal. Les orbitales de groupe telles que

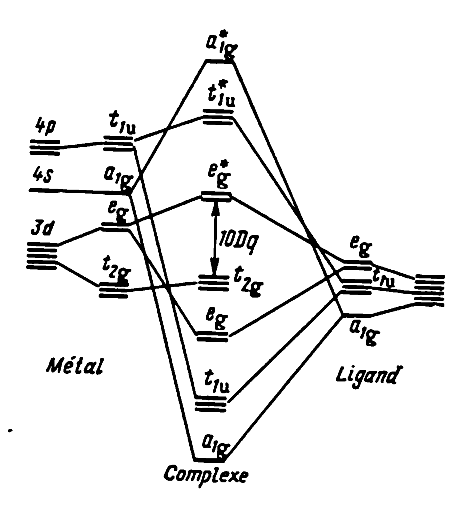


Fig. 65. Diagramme énergétique des OM d'un complexe octaédrique ML_6^{k+} construites sur les orbitales de valence du métal et les orbitales de groupe des ligands. On a représenté séparément les niveaux éclatés des OA d du métal et des orbitales de groupe dans le champ cristallin octaédrique.

FORMATION D'O.M. π DANS LES COMPLEXES

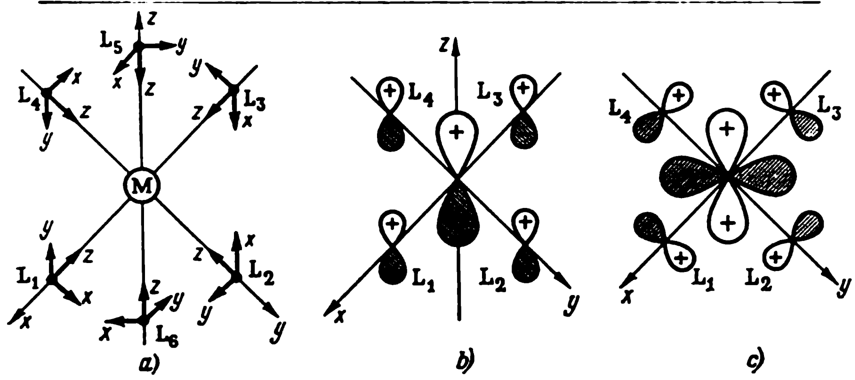


Fig. 66. Systèmes de coordonnées général et local pour le complexe octaédrique ML_6^{k+} (les orbitales σ des ligands sont orientées suivant les axes z locaux, les orbitales π suivant les axes x et y) (*a*) ; orbitale π construite sur l'OA p du métal et les OA p des ligands (*b*) ; une sur trois orbitales de groupe t_{2g} des ligands, $\frac{1}{2}(\pi_{1x} + \pi_{2y} + \pi_{3y} + \pi_{4x})$, apte au recouvrement avec l'OA d_{xy} (t_{2g}) du métal (*c*).

montrées sur la figure 66, *c* peuvent se recouvrir avec les orbitales atomiques t_{2g} du métal.

La prise en considération de la liaison π conduit à inclure les orbitales atomiques t_{2g} du métal dans les orbitales moléculaires communes pour le métal et les ligands. C'est cet effet qui explique la possibilité de la formation des liaisons datives métal-ligand, du transfert de la densité électronique à partir des orbitales atomiques t_{2g} doublement occupées du métal sur les orbitales π^* vacantes du ligand. Cet effet revêt une importance particulière lors de la formation des cyanures, des carbonyles (avec, comme ligands, les groupes C≡N et C≡O, respectivement) et des oléfines complexes, ainsi que des composés organométalliques de type sandvitch qui sont, sans conteste, des composés de coordination.

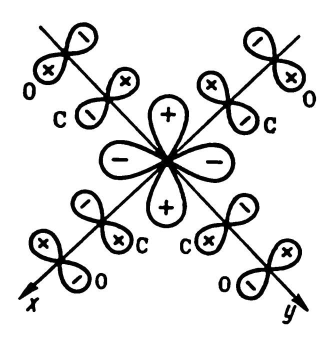


Fig. 67. OM t_{2g} de $Cr(CO)_6$ qui assure la liaison dative M → CO.

On a représenté sur la figure 67 la structure de l'orbitale moléculaire t_{2g} d'un hexacarbonyle octaédrique (par exemple, $Cr(CO)_6$), structure qui se forme par recouvrement des orbitales atomiques t_{2g} du métal avec les orbitales moléculaires π^* antiliantes de la molécule diatomique d'oxyde de carbone.

PROBLÈME 6.8. Construire les orbitales de groupe et le diagramme énergétique des orbitales moléculaires d'un complexe carré ML_4 de type $[PtCl_4]^{2-}$, en prenant en considération les orbitales atomiques 3*s* et 3*p* du ligand.

6.4.2. Règle des dix-huit électrons

Dans la suite de notre exposé, en examinant diverses méthodes concrètes de calcul des fonctions d'onde, nous citerons des données plus détaillées sur la forme des orbitales moléculaires et la répartition des niveaux énergétiques dans les composés de coordination de différents types (chapitres 10, 13). Le calcul montre que la prise en compte de la liaison π modifie sensiblement les positions de différents niveaux d'énergie d'un complexe; cependant, même dans des composés céniques à structure très complexe, on retrouve, le plus souvent, le même aspect général: orbitales moléculaires limites (ou l'une d'elles) formées par des orbitales *d* décomposées du métal, présence de neuf orbitales moléculaires énergétiquement favorisées, y compris les orbitales atomiques de valence du métal, séparées généralement des orbitales moléculaires non liantes par une vaste zone énergétique. Le cas le plus simple est reproduit sur la figure 65. Ces orbitales comportent 18 électrons, ce qui peut aussi être interprété comme tendance qu'aurait l'atome central à s'entourer de la

couche électronique complète du gaz inerte correspondant. On peut supposer que la composition et la structure les plus favorisées d'un complexe seront celles qui lui assurent une couche électronique fermée à 18 électrons. Cette tendance a reçu le nom de *règle des 18 électrons.*

Bien que cette règle comporte nombre d'exceptions, dont certaines seront discutées par la suite, elle s'avère fort utile pour expliquer et même prédire les particularités géométriques de certains complexes compliqués. Cela concerne surtout les complexes π, dans lesquels les liaisons de coordination sont à plusieurs centres: leur structure spatiale ne peut être prévue sur la base de l'hypothèse d'hybridation des orbitales atomiques ou de répulsion entre doublets électroniques.

Le *Tableau 30* regroupe quelques exemples de composés de coordination de métaux de transition de la troisième période, où la règle des 18 électrons est satisfaite.

Tableau 30

Composés de coordination à 18 électrons dans la couche de valence

Complexe	Nombre d'électrons du métal *)	Nombre d'électrons des ligands	Nombre total d'électrons
$(\pi = C_5H_5)_2$ **) $Ti(CO_2)$	4	14	18
$(\pi = C_6H_6)_2Cr$	6	12	18
$(\pi = C_5H_5)Mn(CO)_3$	7	11	18
$(\pi = C_5H_5)_2Fe$	8	10	18
$CH_3Co(CO)_4$	9	9	18
$Ni(CNCH_3)_4$	10	8	18

*) Nombre d'électrons dans l'atome métallique neutre.
**) π-C_5H_5 : le cyclopentadiényle, lié au métal par une liaison π à plusieurs centres.

La tendance à former une couche composée de 18 électrons peut servir d'explication à nombre de caractéristiques structurales singulières des composés de coordination tels que carbonyles métalliques et les composés de types cénique, arénique ou mixte. Ainsi, la structure inhabituelle du carbonyle de cobalt $Co_2(CO)_8$ (VII) est due à la configuration de sa couche de valence à 18 électrons. Les groupes carbonyles qui ont une structure en pont forment des liaisons à plusieurs centres; formellement parlant, ils cèdent chacun un électron à la couche de chaque atome de cobalt. Le diamagnétisme de $Co_2(CO)_8$ témoigne du couplage des électrons de cobalt avec formation d'une liaison Co—Co. En effet, la distance Co—Co n'est, d'après les résultats de l'analyse aux rayons X, que de 2,5 Å. Notons qu'en

solution la structure VII est en équilibre avec la structure XX qui lui est isomère et qui satisfait également à la règle des 18 électrons:

XX

XXI

Un autre exemple intéressant est fourni par la structure du *bis*-(π-hexaméthylbenzène)ruthénium (XXI). A la différence du *bis*-(π-benzène)chrome (IX), où l'axe de symétrie d'ordre 6 et la configuration plane des noyaux benzéniques sont préservés, un des cycles benzéniques de la structure XXI est déformé. La molécule XXI possède en solution un moment dipolaire de 2,03 D, alors que le composé IX est non polaire. La nature de la déformation observée est évidente sur la base de la règle des 18 électrons: le ruthénium cède 8 électrons, 6 autres électrons sont fournis par un noyau benzénique, alors que l'autre noyau n'est coordiné qu'à l'aide de deux liaisons π apportant 4 électrons. Au cas d'une structure symétrique du *bis*-(π-hexaméthylbenzène)ruthénium (telle que IX, à deux cycles aréniques équivalents) sa couche de valence contiendrait 20 électrons.

PROBLÈME 6.9. Prédire, sur la base de la règle des 18 électrons, les structures des composés suivants:
1) $Fe_2(CO)_9$; 2) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr_2(CO)_6$; 3) $Mn_3(CO)_{10}$; 4) $(\pi\text{-}C_4H_4)_2Ni_2Cl_4$; 5) $\pi\text{-}(C_6H_5 - C_6H_5)\pi\text{-}(C_6H_5)Cr$.

On l'a déjà dit, il existe pas mal d'exceptions à la règle des 18 électrons; il ne faut donc considérer cette dernière que comme un des facteurs contribuant à rendre stable la structure d'un composé de coordination. Les dérogations à la règle sont souvent liées à certaines restrictions stériques empêchant la coordination par l'atome central d'un nombre de ligands suffisant pour avoir une couche à 18 électrons. Il est clair, par exemple, que l'ion V^{3+} (d^2) devrait coordiner 8 ligands à 2 électrons, pour que sa couche de valence soit saturée; mais ses possibilités stériques n'autorisent qu'une coordination octaédrique.

6.5. THÉORÈME DE JAHN-TELLER

Les molécules ou les ions des composés de coordination présentent généralement une haute symétrie ; or, c'est sur les propriétés symétriques qu'est basé le théorème de Jahn-Teller *) formulé en 1937: *l'état électronique dégénéré de tout système moléculaire non linéaire est instable, par suite de quoi un tel système subit une certaine déformation qui abaisse sa symétrie et lève la dégénérescence.*

Il ne faut pas comprendre cette formulation du théorème dans ce sens qu'il existe une certaine configuration nucléaire symétrique avec dégénérescence électronique dans le minimum du potentiel adiabatique (voir le paragraphe 4.1) obtenu par résolution de l'équation de Schrödinger, configuration qui serait cependant encline à des déformations. En réalité, l'effet de Jahn-Teller consiste justement en ce qu'une telle configuration ne correspond jamais au minimum de l'énergie totale: n'est stable qu'une configuration de plus basse symétrie où la levée de la dégénérescence électronique est atteinte.

La cause de la déformation de la configuration symétrique idéalisée avec dégénérescence électronique réside en ceci que l'approximation adiabatique n'est pas valable dans ce cas ; il se produit un « mélangement » des fonctions d'onde électroniques et nucléaires: il devient impossible de séparer les coordonnées électroniques et nucléaires dans l'équation (4.3), car l'hypothèse (4.9) n'est plus applicable ; autrement dit, on ne peut plus négliger les parenthèses dans l'équation (4.8). Avec cela on trouve toujours (c'est ce qu'ont démontré Jahn et Teller) une vibration normale dégénérée, possible en configuration symétrique, que l'on doit considérer comme force motrice de la déformation.

Strictement parlant, si le gain d'énergie de stabilisation que l'on obtient lors d'une déformation de la configuration symétrique à dégénérescence électronique, est inférieur ou égal à l'ordre d'énergie des vibrations zéro, dont la nature détermine la direction de la déformation, l'approximation adiabatique n'est plus de mise. Mais, tout en restant dans le cadre de cette approche, on peut dégager deux manifestations structurales de l'effet Jahn-Teller qui sont les plus importantes (voir la figure 68).

Les complexes octaédriques de l'ion Cu^{2+} fournissent des exemples de l'effet statique de Jahn-Teller. Il y a deux façons énergétiquement

*) Teller E. (né en 1908), physicien hongrois connu qui a émigré aux Etats-Unis après l'avènement des nazis. Auteur d'une série de recherches fondamentales de mécanique et de chimie quantiques, notamment, dans le domaine de la théorie des réactions chimiques et, surtout, thermonucléaires. Aux Etats-Unis Teller est considéré comme « le père de la bombe H ». Selon Teller lui-même, l'idée du théorème énoncé ici appartient à L. Landau.

Jahn H. A. (né en 1907), physicien anglais, auteur de travaux importants relatifs à l'application de la théorie des groupes en mécanique quantique.

équivalentes de disposer les neuf électrons *d* de l'ion central sur les orbitales décomposées t_{2g} et e_g (fig. 69). L'état fondamental du complexe octaédrique serait donc doublement dégénéré (e_g). La

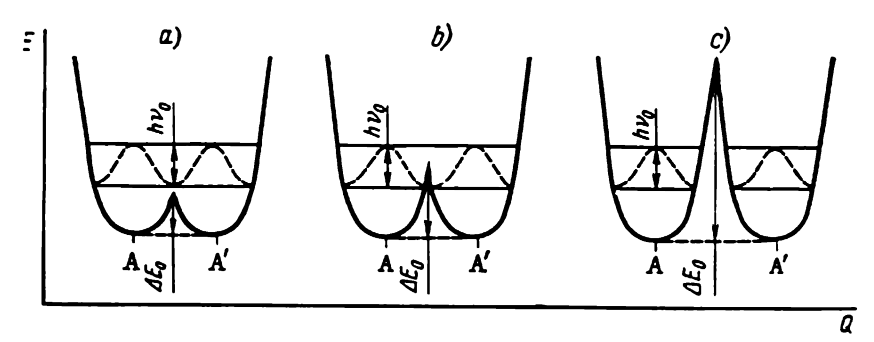


Fig. 68. Manifestations structurales de l'effet Jahn-Teller:

a — $h\nu_0 > \Delta E_0$ l'équilibre dynamique $A \rightleftarrows A'$; *b* — $h\nu_0 \approx \Delta E_0$ l'équilibre dynamique $A \rightleftarrows A'$; *c* — $h\nu_0 < \Delta E_0$ l'effet statique Jahn-Teller; *Q* — la coordonnée de la vibration normale passant par la configuration symétrique avec dégénérescence électronique. La courbe en trait interrompu: mode de la vibration normale.

configuration octaédrique sera déformée par les vibrations normales de symétrie e_g vers un octaèdre allongé ou aplati, où la dégénérescence électronique serait absente (voir la fig. 56). La direction de la déformation dépend de la forme des vibrations e_g de l'octaèdre, mais il est facile de la déduire en considérant tout simplement les interactions électrostatiques. Ainsi, si dans la configuration de la figure 69 le trou électronique se trouve sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, les ligands occupant les positions 1, 2, 3, 4 (voir la figure 66) seront plus fortement attirés par l'ion central et les distances M—L$_5$, M—L$_6$ seront plus longues que M—L$_{1\ à\ 4}$. Cette manifestation de l'effet Jahn-Teller explique la déformation tétragonale dans les entourages octaédriques de l'ion cuivre aussi bien dans le réseau cristallin $(CuCl_2)_n$ que dans plusieurs autres réseaux cristallins où l'ion Cu^{2+} est entouré de six ligands.

$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}

t_{2g} t_{2g}

a   *b*

Fig. 69. Double dégénérescence de l'état électronique fondamental du complexe octaédrique de Cu^{2+}:

a — configuration électronique $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1$;
b — configuration électronique $(t_{2g})^6 (d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1$.

Il existe d'autres exemples de l'effet statique de Jahn-Teller, liés également à la dégénérescence des orbitales e_g. Tel est le cas du nœud de coordination du complexe à spin élevé $[MnF_6]^{3-}$ dans le cristal MnF_3, dont la structure, suite à une double dégénérescence de la con-

figuration électronique $(t_{2g})^3$ (e_g) peut aussi être décrite comme un octaèdre rhombiquement déformé à trois liaisons MnF différentes (1,79, 1,91 et 2,09 Å).

Aux cas où la dégénérescence est le résultat des différentes possibilités de remplissage des orbitales t_{2g}, l'effet Jahn-Teller est beaucoup plus faible et la valeur de la grandeur ΔE_0 (fig. 68) n'est pas élevée. Comme conséquence, la barrière énergétique ΔE_0 qui sépare deux structures A et A' est facilement franchie à température normale par excitation vibratoire. On a alors deux isomères de structure à l'équilibre dynamique.

Notons pour conclure qu'aujourd'hui on regroupe usuellement sous le nom d'effet Jahn-Teller plusieurs effets liés aux particularités de la configuration électronique et ayant pour résultat diverses particularités dynamiques et statiques de la structure. Tous les effets que l'on vient de considérer ont trait à la *dégénérescence orbitale*, leur nom commun étant *effet Jahn-Teller du premier ordre.*

PROBLÈME 6.10. En vous servant de l'hypothèse sur l'effet Jahn-Teller pour les états dégénérés selon le type e_g, expliquez l'existence d'un point d'inflexion grandes ondes dans la bande de la transition *d-d* pour l'ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (fig. 58) (domaine de 575 nm).

PROBLÈME 6.11. Quelles sont les configurations électroniques des complexes tétraédriques et octaédriques à champs des ligands forts et faibles (d^1 à d^9), où l'on peut s'attendre à voir se manifester l'effet Jahn-Teller du premier ordre?

CHAPITRE 7

MÉTHODES SEMI-EMPIRIQUES DE CALCUL DES MOLÉCULES: GÉNÉRALITÉS ET CLASSIFICATION

7.1. NÉCESSITÉ DES MÉTHODES SEMI-EMPIRIQUES

Paul Dirac écrivait déjà en 1929: « Les lois physiques fondamentales nécessaires à l'édification d'une théorie mathématique pour la plus grande partie de la physique et pour toute la chimie, sont entièrement connues; la seule difficulté, c'est que l'application rigoureuse de ces lois conduit à des équations par trop compliquées. Il est donc souhaitable de développer des méthodes pratiques approchées d'application de la mécanique quantique, méthodes qui sauraient expliquer les particularités essentielles de systèmes atomiques complexes sans recourir à un calcul excessivement difficile ».*)

En effet, la résolution des équations de Roothaan conduit à des calculs extrêmement volumineux qui concernent pour l'essentiel les intégrales de répulsion interélectronique de Coulomb $(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$. C'est ainsi que lors du calcul non empirique de la molécule de diborane le temps de l'ordinateur est utilisé à 95 % pour calculer les intégrales $(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$. Les calculs *ab initio* **) ne sont donc possibles, avec les ordinateurs modernes, que pour les molécules contenant en moyenne 15 à 20 atomes et 100 à 150 électrons. A ce jour, la meilleure performance est celle de Clementi et Popkie (1973) qui ont calculé une molécule hypothétique I renfermant 38 atomes, 158 électrons (base: 363 orbitales atomiques):

I

Il ne faut pas oublier non plus que la méthode de Hartree-Fock ne tient pas compte de la corrélation électronique. L'introduction de l'interaction de configuration complique à souhait un calcul qui

*) P.A.M. Dirac. Proc. Roy. Soc. 1929, Ser. A, 123, 714.

**) *Ab initio* (lat.): dès le début. Ici: calcul non empirique selon les équations de Roothaan (4.55).

s'avère déjà bien laborieux. Il est donc évident que les équations de Roothaan ont besoin d'être simplifiées pour diminuer le temps machine et, aussi, pour pouvoir introduire (implicitement) l'énergie de corrélation dans des modèles théoriques simplifiés.

Les méthodes semi-empiriques négligent la plupart (ou la totalité) des intégrales moléculaires de répulsion coulombienne. En outre, les intégrales de cœur $H_{\mu\nu}$ et $H_{\mu\mu}$ ne sont pas, normalement, calculées en toute rigueur, mais on les considère comme des paramètres ajustables de façon à obtenir la meilleure concordance des propriétés calculées et expérimentales ou la coïncidence avec les calculs *ab initio*, lorsque les valeurs des grandeurs physiques calculées par cette méthode sont suffisamment bonnes (voir le chapitre 13).

Le plus souvent, les méthodes semi-empiriques ont recours à l'*approximation valentielle*, selon laquelle, lorsque les orbitales moléculaires sont décomposées en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, on ne prend en considération que les électrons (et les orbitales correspondantes) de la couche de valence; les électrons internes, tel 1*s* du carbone et des autres éléments de la deuxième période et des périodes supérieures, sont considérés comme localisés dans les orbitales atomiques correspondantes et forment le cœur non polarisé.

Il va de soi que les résultats d'un calcul semi-empirique ne peuvent présenter *simultanément* une bonne précision pour toutes les propriétés physiques et chimiques d'une molécule donnée, car l'ajustage des paramètres se fait selon une ou, plus rarement, deux propriétés. D'où l'apparition de différentes *paramétrisations* de ces méthodes, appelées à assurer une description satisfaisante d'une propriété ou d'un groupe de propriétés.

Les conditions principales requises pour les théories simplifiées de la chimie quantique peuvent être formulées comme suit:

1. Les méthodes semi-empiriques doivent être assez simples pour qu'on puisse les appliquer à l'aide des ordinateurs modernes au calcul des grosses molécules (plus de 20 centres, plus de 70 fonctions de base).

2. Il est nécessaire de maintenir les principales interactions intramoléculaires, telles que la répulsion coulombienne des électrons, leur attraction par les noyaux, etc.

3. Les résultats des calculs seront aisément interprétés et permettront de construire des modèles qualitatifs et des conceptions non inclus d'avance dans le plan de calcul.

4. Dans la mesure du possible, les méthodes semi-empiriques compenseront par paramétrisation les insuffisances de la méthode de Hartree-Fock qui, par exemple, ne tient pas compte de la corrélation électronique, de l'énergie des vibrations zéro et ainsi de suite.

5. Les résultats des calculs semi-empiriques seront invariants par rapport aux transformations orthogonales des orbitales moléculaires occupées (voir le paragraphe 7.3).

7.2. APPROXIMATION DU RECOUVREMENT DIFFÉRENTIEL NUL ET ORBITALES ATOMIQUES ORTHOGONALISÉES

Il est possible de réduire d'une manière considérable le nombre d'intégrales de répulsion coulombienne des électrons, si l'on utilise l'approximation du recouvrement différentiel nul, introduite pour la première fois par Parr en 1952. Cette approximation qui a joué un grand rôle dans l'édification des méthodes semi-empiriques est basée sur le fait que de nombreuses intégrales de répulsion coulombienne sont proches de zéro, surtout celles qui contiennent les fonctions du type $\chi_\mu(1)\chi_\nu(1)$ avec $\mu \neq \nu$. Les intégrales renfermant les produits $\chi_\mu(1)\chi_\mu(1)$ ont d'habitude une valeur significativement plus élevée. C'est pourquoi il est proposé une simplification du type

$$(\mu\nu \mid \lambda\sigma) = (\mu\mu \mid \lambda\lambda)\,\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}, \tag{7.1}$$

c'est-à-dire, il est supposé que les orbitales χ_μ et χ_ν ne se recouvrent pas pratiquement dans l'espace et

$$\chi_\mu\chi_\nu\, d\tau = 0. \tag{7.2}$$

Les intégrales de recouvrement des orbitales atomiques qui entrent dans les équations de Roothaan et participent à la normalisation des orbitales moléculaires sont également posées égales à zéro pour $\mu \neq \nu$:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(1)\,\chi_\nu(1)\, d\tau = \delta_{\mu\nu}. \tag{7.3}$$

L'harmonie et la suite logique de l'approximation du recouvrement différentiel nul sont quelque peu perturbées à cause des intégrales de cœur $H_{\mu\nu}$ qui devraient être nulles, si l'expression (7.2) est valable. Il se trouve, cependant, que si ces intégrales sont posées égales à zéro et que la suite de l'approximation (7.2) est maintenue, les calculs donnent des résultats bien peu satisfaisants. C'est pourquoi on pose les intégrales $H_{\mu\nu}$ différentes de zéro, en les considérant comme des paramètres à varier qui déterminent la paramétrisation.

L'approximation (7.1) transforme le lot quadridimensionnel d'intégrales $(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$ en bidimensionnel. Avec la réduction du nombre d'intégrales à calculer il y a diminution du temps de calcul par intégrale, car une intégrale bicentrique est beaucoup plus facile à calculer qu'une intégrale à 3 ou 4 centres. Pour $N = 10$ (nombre de fonctions de base) on n'a que 45 intégrales bicentriques à calculer,

alors que le nombre total des intégrales $(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$ pour cette base est égal à 4595.

L'approximation (7.2) se vérifie avec une précision suffisante pour la base d'orbitales atomiques orthogonales. Le passage de la base non orthogonale χ_i $(i = 1, 2, \ldots, N)$ à l'orthogonale se fait au moyen de la transformation

$$\lambda_i = \sum_{\mu=1}^{N} (S^{-1/2})_{\mu i}\, \chi_\mu, \tag{7.4}$$

proposée par Löwdin, où

$$S_{\mu i} = \int \chi_\mu \chi_i \, d\tau. \tag{7.5}$$

La matrice $S^{-1/2}$ est déduite de la condition

$$S^{-1/2} S^{-1/2} = S^{-1}. \tag{7.6}$$

PROBLÈME 7.1. Obtenir le lot orthogonal de fonctions pour $N = 2$.

Dans le *Tableau 31* on trouve les intégrales de répulsion de la molécule d'éthylène, calculées avec des orbitales atomiques orthogonalisées et non orthogonalisées. On voit tout de suite que les intégrales de type $(\mu\mu \mid \mu\mu)$ et $(\mu\mu \mid \nu\nu)$ ne changent presque pas, lorsqu'on passe à la base orthogonalisée, alors que les intégrales $(\mu\mu \mid \nu\sigma)$, $(\mu\sigma \mid \mu\sigma)$ et $(\mu\sigma \mid \mu\nu)$ deviennent très proches de zéro, ce qui correspond à l'approximation du recouvrement différentiel nul. Notons que les intégrales d'orbitales moléculaires demeurent pratiquement

Tableau 31

Valeurs des intégrales de recouvrement et des intégrales biélectroniques pour l'éthylène avec diverses bases d'orbitales atomiques (p_z) et bases correspondantes d'orbitales moléculaires

Base	Intégrales	Orbitales de Slater	Recouvrement différentiel nul	Orbitales atomiques orthogonalisées
orbitales atomiques	S_{12}	0,277	0	0
	(11|11)	16,93	16,93	17,29
	(11|12)	9,26	9,26	8,98
	(11|12)	3,58	0	-0,09
	(12|12)	1,08	0	-0,12
orbitales moléculaires	J_{11}	13,08	13,09	13,08
	J_{12}	13,01	13,09	13,01
	J_{22}	13,44	13,09	13,44
	K_{12}	4,16	3,84	4,16

inchangées lors du passage à la base orthogonalisée. Le fait que les valeurs des intégrales J et K dans l'approximation du recouvrement différentiel nul sont proches de leurs valeurs en base ordinaire justifie, dans une certaine mesure, cette approximation.

En utilisant l'approximation du recouvrement différentiel nul pour toutes les paires d'orbitales atomiques, les équations de Roothaan (4.55) prennent la forme

$$\sum_{\nu} c_{i\nu}(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0, \tag{7.7}$$

où les éléments de la matrice de Fock s'écrivent:

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} &= H_{\mu\mu} - 1/2\, P_{\mu\mu}(\mu\mu \mid \mu\mu) + \sum_{\nu} P_{\nu\nu}(\mu\mu \mid \nu\nu); \\ F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} - 1/2\, P_{\mu\nu}(\mu\mu \mid \nu\nu), \quad \mu \neq \nu. \end{aligned} \tag{7.8}$$

Nous avons souligné plus haut que les approximations introduites dans la méthode de Roothaan ne devaient pas se répercuter sur l'invariance de la fonction d'onde totale par rapport aux transformations orthogonales de la base d'orbitales atomiques. Examinons donc l'effet que produit l'approximation du recouvrement différentiel nul sur l'invariance des méthodes semi-empiriques vis-à-vis des transformations orthogonales de la base.

7.3. INVARIANCE DES MÉTHODES SEMI-EMPIRIQUES

Les équations de Roothaan sont invariantes par rapport aux transformations orthogonales des orbitales moléculaires. Soit des orbitales moléculaires

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu i}\chi_{\mu}, \tag{7.9}$$

on peut en passer par transformation orthogonale à d'autres fonctions de base

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^{N} c'_{\mu i}\chi'_{\mu}, \tag{7.10}$$

avec

$$\chi'_{\mu} = \sum_{\nu=1}^{N} a_{\mu\nu}\chi_{\mu}, \tag{7.11}$$

où $a_{\mu\nu}$ est une matrice carrée non singulière (son déterminant est différent de zéro).

Les calculs par la méthode de Roothaan avec les fonctions (7.9) et (7.10) doivent conduire aux énergies orbitales identiques et, par conséquent, à la même énergie totale. Or, les coefficients de déve-

loppement des orbitales moléculaires en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, $c_{\mu i}$ et $c'_{\mu i}$, seront différents. Voyons donc, quelles sont les transformations pouvant être décrites par la relation (7.11).

1. Une transformation qui mélange les orbitales à n et l identiques d'un même atome, menant à leur combinaison linéaire. On peut, par exemple, mélanger les orbitales atomiques $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ ou bien les cinq fonctions $3d$. L'exemple le plus important d'une telle transformation est la rotation du système de coordonnées cartésiennes, choisi pour définir les orbitales atomiques.

2. Une transformation qui permet de mélanger n'importe quelles orbitales atomiques d'un même atome. Si on mélange des fonctions à l différents, on obtient des orbitales atomiques hybrides. Ainsi, en mélangeant les orbitales atomiques $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, on aboutit aux orbitales atomiques hybrides sp^3. Dans ce cas χ'_μ sont des fonctions de base hybrides.

3. Une transformation permettant de mélanger des fonctions appartenant à des centres atomiques différents. Les transformations de ce type conduisent à une base non atomique. Comme exemple d'une telle transformation on peut citer le passage aux orbitales moléculaires localisées (voir le paragraphe 5.1).

Les équations de Roothaan et, par conséquent, les éléments matriciels $F_{\mu\nu}$ (4.56) sont invariants par rapport aux transformations précitées. L'introduction de l'approximation (7.2) altère l'invariance des équations. Examinons les conditions qu'il faut appliquer aux intégrales $(\mu\mu \mid \nu\nu)$, $H_{\mu\nu}$ et $H_{\mu\mu}$ pour rétablir l'invariance. Nous ne nous pencherons que sur les transformations décrites sous 1 et 2; les transformations du troisième type ne seront pas considérées.

Le recouvrement différentiel $\chi_\mu\chi_\nu$ peut être diatomique ou monoatomique, suivant que les orbitales χ_μ et χ_ν appartiennent à un même atome ou à deux atomes différents. Il est évident que les transformations 1 et 2 convertissent le recouvrement différentiel diatomique $\chi_\mu\chi_\nu$ en un autre recouvrement, $\chi'_\mu\chi'_\nu$. En négligeant le recouvrement différentiel diatomique pour toutes les paires d'atomes, c'est-à-dire, en posant

$$\chi_\mu\chi_\nu \, d\tau = 0,$$

il en vient que

$$\chi'_\mu\chi'_\nu \, d\tau = 0.$$

Autrement dit, la négligence du recouvrement différentiel diatomique n'a aucun effet sur l'invariance par rapport aux transformations 1 et 2. La méthode où l'on ne néglige que le recouvrement différentiel diatomique, est dite méthode NDDO (Neglecting of Diatomic Differential Overlaping). Cette méthode est assez complexe et exige à peu près le même temps machine qu'une méthode non empirique ; son emploi reste donc restreint.

Le cas du recouvrement différentiel d'orbitales appartenant à un même atome est plus compliqué. Examinons une intégrale bicentrique $(p_x p_y \mid s^2)$, où p_x et p_y sont les orbitales d'un même atome. Dans l'approximation du recouvrement différentiel nul cette intégrale est égale à zéro. Tournons le système cartésien de coordonnées d'un angle θ par rapport à l'axe z. On peut alors écrire

$$\begin{aligned} p'_x &= p_x \cos\theta + p_y \sin\theta; \\ p'_y &= -p_x \sin\theta + p_y \cos\theta. \end{aligned} \tag{7.12}$$

Dans ce nouveau système de coordonnées l'intégrale $(p'_x p'_y \mid s^2)$ diffère de zéro. En effet,

$$\begin{aligned} (p'_x p'_y \mid s^2) = {} & -\cos\theta \sin\theta\, (p_x^2 \mid s^2) + \cos\theta \sin\theta\, (p_y^2 \mid s^2) + \\ & + (\cos^2\theta - \sin^2\theta)\, (p_x p_y \mid s^2) = \\ & = \cos\theta \sin\theta\, [(p_y^2 \mid s^2) - (p_x^2 \mid s^2)]. \end{aligned} \tag{7.13}$$

En déduisant la forme définitive, nous avons tenu compte de l'orthogonalité des fonctions p_x et p_y. On voit de (7.13) que l'égalité n'est nulle que lorsque $\theta = 0{,}90°$; autrement dit, elle ne se vérifie pas pour toutes les valeurs de θ. Ainsi, les intégrales de répulsion coulombienne ne sont pas invariantes vis-à-vis des transformations du système de coordonnées, lorsqu'elles incluent le recouvrement de deux orbitales atomiques d'un même atome. On peut démontrer de façon analogue qu'elles ne sont pas non plus invariantes par rapport aux changements d'hybridation.

Une issue de cette situation a été proposée en 1965 par Pople *) et ses collaborateurs qui ont mis au point la méthode CNDO (Complete Neglecting of Differential Overlaping). A ce jour c'est la plus élaborée des méthodes semi-empiriques qui englobe les électrons σ ainsi que π.

7.4. MÉTHODE CNDO

Dans la méthode CNDO on ne tient compte que des électrons de valence des atomes; les électrons internes sont inclus dans le cœur non polarisé. L'approximation du recouvrement différentiel nul est étendue à toutes les paires d'orbitales atomiques, y compris celles qui appartiennent à un même atome. L'invariance étant perturbée dans ce cas, on fait, pour la rétablir, l'hypothèse que

$$(p_y^2 \mid s^2) = (p_x^2 \mid s^2). \tag{7.14}$$

---

*) Pople J. A. (né en 1925), physicien américain, connu par ses travaux consacrés à la création des méthodes semi-empiriques de la chimie quantique et de la théorie de RMN. Auteur des méthodes de calcul moléculaire: PPP, CNDO, INDO.

Pour le cas tridimensionnel on a

$$(p_x^2 \mid s^2) = (p_y^2 \mid s^2) = (p_z^2 \mid s^2) = (p^2 \mid s^2). \tag{7.15}$$

Cela revient à supposer que la fonction p possède une symétrie sphérique analogue à l'orbitale s. L'intégrale $(p^2 \mid s^2)$ doit être égale à l'intégrale $(s'^2 \mid s^2)$, où s' est une orbitale sphérique ayant la même partie radiale que l'orbitale atomique p.

On déduit des transformations du type 2 l'exigence

$$(s'^2 \mid s^2) = (s^2 \mid s^2). \tag{7.16}$$

Pour sauvegarder l'invariance lors de l'introduction de l'approximation du recouvrement différentiel nul, il faut donc que soit satisfaite la condition

$$(\mu\mu \mid \nu\nu) \equiv \gamma_{\mu\nu} = \gamma_{AB} \quad \begin{cases} \mu \in A \\ \nu \in B \end{cases}. \tag{7.17}$$

La répulsion réelle entre orbitales est remplacée par la répulsion moyenne entre les électrons des atomes A et B ; γ_{AB} sont calculées avec les fonctions s des atomes correspondants:

$$\gamma_{AB} = (s_A^2 \mid s_B^2). \tag{7.18}$$

Compte tenu de l'approximation (7.17), les éléments matriciels $F_{\mu\nu}$ (7.8) peuvent s'écrire

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} &= H_{\mu\mu} - (1/2)\, P_{\mu\mu}\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB}\gamma_{AB}, \quad \mu \in A; \\ F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} - (1/2)\, P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \quad \mu \in A, \quad \nu \in B, \end{aligned} \tag{7.19}$$

où P_{AB} est la densité totale des électrons valentiels sur l'atome B:

$$P_{BB} = \sum_{\mu \in B} P_{\mu\mu}. \tag{7.20}$$

Passons maintenant au calcul des éléments matriciels de l'opérateur de cœur *):

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B \mathbf{V}_B, \tag{7.21}$$

où $\mathbf{V}_B$ est le potentiel créé par le noyau et les électrons internes. Les éléments diagonaux $H_{\mu\mu}$ peuvent être représentés sous la forme

$$H_{\mu\mu} = \left(\mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \mathbf{V}_A \right| \mu\right) - \sum_{B \neq A} (\mu \mid \mathbf{V}_B \mid \mu) =$$

$$= U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} (\mu \mid \mathbf{V}_B \mid \mu), \quad \mu \in A. \tag{7.22}$$

*) Ici comme ailleurs on utilise le système d'unités atomiques (voir l'Annexe I).

$U_{\mu\mu}$ est une caractéristique de l'orbitale μ de l'atome A, représentant l'énergie de l'électron logé sur l'orbitale μ de l'atome libre A. Sa valeur est usuellement obtenue d'une façon semi-empirique, en utilisant les résultats de l'étude spectrale des atomes.

Les intégrales $(\mu \mid \mathbf{V}_B \mid \mu)$ sont posées égales à V_{AB} ; autrement dit, on considère que tout électron de valence de l'atome A interagit avec le cœur de l'atome B d'une manière toujours la même. Notons que V_{AB} peut ne pas être égal à V_{BA}.

Les intégrales $H_{\mu\nu}$ s'annulent pour $\mu, \nu \in A$. Pour $\mu \in A$, $\nu \in B$ dans l'approximation du recouvrement différentiel nul les intégrales $H_{\mu\nu}$ s'annulent également. Mais, en les posant égales à zéro, on perd la contribution principale à la composante de covalence de la liaison interatomique. Aussi, en dérogeant à la suite logique de la théorie, n'applique-t-on pas l'approximation du recouvrement différentiel nul à $H_{\mu\nu}$.

Ecrivons $H_{\mu\nu}$ sous la forme

$$H_{\mu\nu} = \left(\mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \mathbf{V}_A - \mathbf{V}_B \right| \nu\right) - \sum_{C \neq A,\ B} (\mu \mid \mathbf{V}_C \mid \nu), \qquad (7.23)$$

où le second terme exprime l'interaction du nuage électronique $\chi_\mu \chi_\nu$ avec l'atome C. On néglige usuellement la somme, car les termes $(\mu \mid \mathbf{V}_C \mid \nu)$ se rapportent aux interactions tricentriques qui sont faibles. Le terme restant est pris pour paramètre empirique et appelé *intégrale de résonance* $\beta_{\mu\nu}$. Dans la méthode CNDO on fait l'hypothèse que $\beta_{\mu\nu}$ est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement $S_{\mu\nu}$ (approximation de Mulliken) :

$$H_{\mu\nu} \equiv \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu}, \qquad (7.24)$$

β_{AB} étant un paramètre qui caractérise les atomes A et B et ne dépend pas du type des orbitales qui sont en interaction. Les différentes paramétrisations de la méthode CNDO diffèrent principalement les unes des autres par le choix du paramètre β_{AB}.

Ainsi, l'invariance de la méthode est assurée en renonçant à l'individualité des orbitales et en ramenant la distribution électronique des atomes à une distribution sphériquement symétrique. Les différences entre orbitales se manifesteront dans les intégrales de recouvrement et les valeurs de $U_{\mu\mu}$.

En faisant la somme des approximations faites, les éléments matriciels (7.8) prennent la forme

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} &= U_{\mu\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}\right) \gamma_{AA} + \\ &\qquad + \sum_{B \neq A} (P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}), \quad \mu \in A; \\ F_{\mu\nu} &= \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \quad \mu \neq \nu. \end{aligned} \qquad (7.25)$$

Les éléments diagonaux $F_{\mu\mu}$ peuvent être récrits sous une forme plus commode à analyser:

$$F_{\mu\mu}=U_{\mu\mu}+\left(P_{AA}-\frac{1}{2}P_{\mu\mu}\right)\gamma_{AA}+ \\ +\sum_{B\neq A}[-Q_B\gamma_{AB}+(Z_B\gamma_{AB}-V_{AB})]. \qquad (7.26)$$

Q_B étant la charge de l'atome B:

$$Q_B = Z_B - P_{BB}; \qquad (7.27)$$

$-Q_B\gamma_{AB}$ l'énergie coulombienne d'interaction de la charge de l'atome B avec un électron de l'atome A; pour l'atome B neutre ce terme est nul. Gœppert-Mayer *) et Sklar ont donné à la grandeur $(Z_B\gamma_{AB} - V_{AB})$ le nom d'*intégrale de pénétration*.

L'intégrale de pénétration est l'énergie d'interaction coulombienne (sans effets d'échange) d'un électron de l'atome A avec un atome neutre B. Comme le montre le calcul, cette énergie est assez faible et les intégrales de pénétration sont le plus souvent négligées. Notons cependant que pour les systèmes possédant une charge les valeurs des intégrales de pénétration deviennent assez sensibles et il n'est pas toujours correct de les négliger.

Les différents procédés de choix des paramètres dans le cadre de la méthode CNDO et l'application de cette méthode à l'étude des caractéristiques physiques des molécules seront examinés dans le chapitre 12.

7.5. MÉTHODE INDO

La méthode INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlaping) occupe une position intermédiaire entre les méthodes NDDO et CNDO du point de vue de la complexité et du temps de calcul.

La méthode CNDO présente le défaut de négliger la différence dans la répulsion coulombienne des électrons à spins parallèles et antiparallèles. Cette différence est particulièrement notable pour les électrons d'un même atome; dans ce cas l'intégrale d'échange diélectronique $(\mu\nu \mid \mu\nu)$ μ, $\nu \in A$ représente la différence d'énergie de couplage des électrons dans l'état singulet et triplet. Dans le cadre de la méthode CNDO ces intégrales sont posées nulles, d'où l'incapacité de la méthode de reproduire, même qualitativement, la règle de Hund, selon laquelle deux électrons appartenant à deux

*) Gœppert-Mayer M. (née en 1906). éminente physicienne américaine, prix Nobel de physique (1963); ses principaux travaux relèvent du domaine de la structure nucléaire. Elle a réalisé, en collaboration avec Sklar, le premier calcul d'une molécule organique, celle de benzène, par la méthode des orbitales moléculaires (1938).

orbitales différentes d'un même atome présentent une répulsion plus faible, lorsque leurs spins sont parallèles. La méthode CNDO s'avère peu efficace dans le cas des états triplets, des radicaux libres: c'est-à-dire, lorsque le système moléculaire possède une énergie d'échange assez élevée.

La méthode INDO est, dans une mesure considérable, exempte de ces défauts en ne conservant que des intégrales d'échange monocentriques $(\mu\nu \mid \mu\nu)$. Cette méthode a été élaborée par Pople, Beveridge et Dobosch (1967). Les éléments matriciels de l'opérateur de Fock dans la méthode INDO pour couche fermée ont la forme suivante (en négligeant les intégrales de pénétration):

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} [(\mu\mu \mid \lambda\lambda) - 1/2\,(\mu\lambda \mid \mu\lambda)] + \\ + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B)\,\gamma_{AB}\mu, \quad \lambda \in A;$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - 1/2\,P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu \in A \\ \nu \in B \end{array} \right. ; \qquad (7.28)$$

$$F_{\mu\nu} = 3/2\,P_{\mu\nu}(\mu\nu \mid \mu\nu) - 1/2\,P_{\mu\nu}(\mu\mu \mid \nu\nu), \quad \mu, \nu \in A.$$

La méthode INDO n'est préférable à CNDO que dans le calcul de la structure électronique des molécules à couches ouvertes ($S \neq 0$). Pour les couches fermées (paragraphe 3.2) la méthode CNDO fournit de meilleurs résultats tout en demandant un moindre temps machine.

Dewar *) a modifié la méthode INDO pour l'appliquer au calcul des propriétés des états moléculaires fondamentaux, ayant introduit une estimation empirique de certaines intégrales coulombiennes et de cœur pour pouvoir obtenir de bonnes valeurs des chaleurs de formation pour les molécules. Cette méthode est dite MINDO (Modified INDO). Plus en détail sur les méthodes CNDO, INDO et MINDO voir le chapitre 12.

Avant de passer à des méthodes plus simples, comparons les temps moyens nécessaires pour le calcul électronique de la molécule de propane à l'aide des différentes méthodes toutes valences. On donne au *Tableau 32* les nombres d'intégrales d'interaction coulombienne que nécessite le calcul de la molécule de propane par les méthodes de Roothaan, NDDO, CNDO, INDO.

Si l'on pose que le temps de calcul est proportionnel au nombre d'intégrales (ce qui est une sous-estimation, car le temps nécessité par la diagonalisation des matrices et le nombre d'itérations nécessaire pour l'autocohérence augmentent avec la taille de la base), on pourra apprécier le rapport entre les temps de calcul qui est appro-

---

*) Dewar M. J. (né en 1918): grand chimiste américain qui s'occupe des problèmes théoriques de la chimie organique. Partisan inconditionnel des méthodes semi-empiriques pour le calcul des molécules.

Tableau 32

Nombre d'intégrales coulombiennes apparaissant dans les différentes méthodes de calcul appliquées à la molécule de propane

Intégrales	Méthode CNDO	Méthode INDO	Méthode NDDO	Méthode de Roothaan
Monocentriques	11	26	173	368
Bicentriques	55	55	568	6 652
Intégrales à 3 et à 4 centres	0	0	0	31 206
Total	66	81	741	38 226

ximativement 1 : 1,2 : 11 : 580 (le temps de calcul exigé par la méthode CNDO étant pris pour l'unité). Pour les systèmes moléculaires de taille plus importante la différence de temps de calcul devient encore plus considérable.

Pour l'ordinateur BESM-6 (près d'un million d'opérations par seconde) le temps de calcul de la molécule de propane est d'une minute environ dans la technique CNDO, alors que le calcul par la méthode de Roothaan exige quelque 5 heures. Mais même la méthode CNDO ne permet d'étudier que des molécules organiques relativement petites. Les programmes actuels de la technique CNDO pour l'ordinateur BESM-6 peuvent embrasser au plus 200 à 220 orbitales de base. Si on considère que chaque atome de la deuxième période possède quatre orbitales de valence et celui de la troisième en a neuf, on peut se rendre compte de la taille maximale des molécules pouvant être calculées. Normalement il s'agit de composés ne comportant pas plus de 60 atomes. Il faut donc apporter des simplifications supplémentaires dans les méthodes semi-empiriques, si l'on veut rendre le calcul plus accessible.

7.6. MÉTHODES NÉGLIGEANT LA RÉPULSION COULOMBIENNE

A côté des méthodes semi-empiriques relativement rigoureuses et justifiées (CNDO, INDO, MINDO) se sont répandues des techniques plus simples qui négligent toutes les intégrales de répulsion coulombienne et utilisent, pour compenser leur absence, des paramétrisations appropriées des intégrales de cœur et de résonance. Le fait de négliger les intégrales coulombiennes peut être justifié dans une certaine mesure, si la répulsion des noyaux est compensée par la répulsion moyenne des électrons:

$$\sum (\mu\nu \mid \lambda\sigma) \approx \sum Z_\nu Z_\mu R_{\mu\nu}^{-1}. \qquad (7.29)$$

Si toutes les $(\mu\nu \mid \lambda\sigma) = 0$, les éléments matriciels $F_{\mu\nu}$ sont assimilés aux éléments matriciels de cœur $H_{\mu\nu}$:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}. \tag{7.30}$$

Les équations de Roothaan (4.55) deviennent:

$$\sum_{\nu} c_{i\nu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0. \tag{7.31}$$

Les intégrales de cœur $H_{\mu\nu}$ ne dépendent pas des ordres de liaison $P_{\mu\nu}$ et il n'est donc plus nécessaire de procéder à l'autocohérence, principal facteur limitatif du temps et du volume des calculs dans les méthodes semi-empiriques. Maintenant, pour déterminer les énergies ε_i et les coefficients $c_{i\nu}$, il suffit de résoudre une seule fois les équations (7.31).

Les méthodes exemptes de procédures d'itération sont parfois appelées *méthodes de champ non self-consistent*. Une telle méthode, proposée en 1963 par R. Hoffmann, a reçu le nom de méthode de Hoffmann ou de méthode de Hückel étendue (voir le chapitre 10).

L'hypothèse de la compensation des répulsions coulombienne et nucléaire se vérifie pour les structures peu ou non polarisées. C'est donc dans le calcul de telles structures que la méthode de Hückel étendue donne les meilleurs résultats.

7.7. APPROXIMATION σ, π. MÉTHODES ÉLECTRONIQUES π

Le domaine le plus simple et, en même temps, le plus précis de la chimie quantique est la théorie de la structure électronique des composés à liaisons multiples (systèmes insaturés). Lors du calcul des composés insaturés on utilise souvent l'approximation σ, π.

Nombre de propriétés chimiques et physiques des composés non saturés sont déterminées par les électrons dits π, dont la proportion est relativement faible (voir le chapitre 4). Les composés à liaisons multiples se caractérisent par une réactivité élevée, une forte polarisabilité, un effet prononcé des substituants donneurs et accepteurs sur la structure électronique et les spectres d'absorption. Les spectres d'absorption des molécules conjuguées sont essentiellement dus aux électrons π, les plus mobiles.

Les molécules organiques non saturées sont le plus souvent planes. Cela permet de diviser toutes les orbitales atomiques de la couche de valence en orbitales σ et π, les premières étant symétriques et les secondes antisymétriques par rapport à l'image reflétée dans le plan de la molécule. Par exemple, dans la molécule d'éthylène on trouve dix orbitales atomiques σ et deux orbitales atomiques 2π.

L'approximation σ, π consiste en ce qu'au lieu de résoudre un problème de variation pour tous les électrons de valence, on ne ré-

sout que les équations pour les électrons π, les orbitales atomiques σ étant tenues pour non polarisées (on les suppose faisant partie du cœur nucléaire). En d'autres termes, on fait l'hypothèse que les électrons π se meuvent dans un champ potentiel créé par les noyaux et les électrons σ. Cette idée fructueuse appartient à E. Hückel (1931). Ainsi, pour l'éthylène on ne considère que deux électrons π au lieu de 12 électrons. Si l'on prend l'exemple de l'anthracène, la simplification est encore plus frappante : sur 66 orbitales atomiques on n'a à tenir compte que de 14.

Lykos et Parr ont démontré qu'en recourant au principe de variations on peut donner une justification suffisamment rigoureuse de la prise en considération des seuls électrons π. Dans l'approximation σ, π les équations de la méthode CNDO deviennent beaucoup plus simples. Chaque atome ne possédant qu'une seule orbitale, les indices μ et ν coïncident avec les notations A et B. Alors, en négligeant les intégrales de pénétration, on peut récrire l'expression (7.25) sous la forme :

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + 1/2\, P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} (P_{\nu\nu} - Z_\nu)\, \gamma_{\mu\nu}\,;$$
$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu} - 1/2\, P_{\mu\nu}\gamma_{\mu\nu}. \tag{7.32}$$

Les équations (7.32) ont été proposées par Pople en 1953. La méthode de Pople, appelée plus souvent méthode de Pariser-Parr-Pople (PPP) est la plus précise des méthodes semi-empiriques (voir le chapitre 9 consacré à cette technique).

La méthode de Hückel, proposée par E. Hückel encore en 1931, est une variante non self-consistent de la méthode PPP, où l'on néglige les intégrales $(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$. Ici les intégrales de cœur $H_{\mu\nu}$ ne sont pas calculées en toute rigueur, mais considérées comme des paramètres désignés par

$$H_{\mu\mu} = \alpha_\mu\,;$$
$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}. \tag{7.33}$$

α_μ est ici l'intégrale coulombienne assez bien approchée par le potentiel d'ionisation d'un électron se trouvant sur l'orbitale atomique d'un atome isolé.

En outre, on introduit l'approximation

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}, \tag{7.34}$$

et les équations (7.31) sont ramenées au système

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0, \tag{7.35}$$

qui possède des solutions non triviales, lorsque le déterminant ci-dessous est nul:

$$| H_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu} | = 0. \qquad (7.36)$$

Dans la méthode de Hückel on pose usuellement

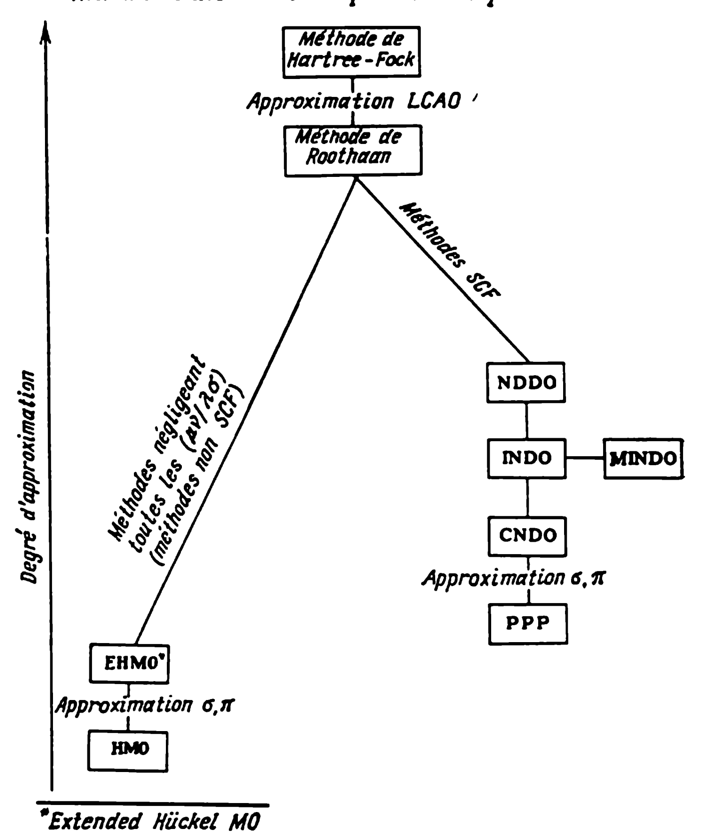
$$\beta_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta - \text{si les atomes } \mu \text{ et } \nu \text{ sont attachés} \\ \qquad \text{par une liaison covalente;} \\ 0 - \text{si ce n'est pas le cas.} \end{cases}$$

L'énergie totale de la molécule est ici la somme des énergies des orbitales, compte tenu de leur occupation

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i, \qquad (7.37)$$

où n_i est l'indice d'occupation de l'orbitale moléculaire par les électrons (n_i = 2, 1 ou 0).

Hiérarchie des méthodes quantochimiques



*Extended Hückel MO

Nous avons considéré les principales méthodes semi-empiriques de calcul moléculaire dans l'ordre de leur simplification croissante. L'ordre chronologique de leur apparition est tout à fait inverse: 1931 — méthode de Hückel (HMO), 1953 — méthode PPP, 1965 — méthode CNDO. Ce n'est pas étonnant, car la réalisation numérique de ces méthodes est liée à l'utilisation des ordinateurs, les possibilités de ces derniers stimulant le développement de telles ou telles techniques de calcul. Nous donnons ci-dessus un schéma hiérarchique des principales méthodes actuelles de la chimie quantique.

CHAPITRE 8

MÉTHODE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES DE HÜCKEL

Nous avons vu plus haut quelles sont les conditions et les hypothèses permettant de réduire les équations de la méthode LCAO MO de Roothaan à une forme simple (7.35), (7.36), celle des équations de la méthode des orbitales moléculaires de Hückel (HMO). Ces équations ont été obtenues par Hückel *) encore en 1931 par un procédé tout différent, construit selon le formalisme de la théorie de Slater et Bloch relative à la description du comportement des électrons dans un métal. Mais l'idée fondamentale de cette méthode, qui ne découle d'aucune théorie, est l'hypothèse, formulée pour la première fois, sur la possibilité d'étudier séparément les électrons σ et π, grâce à la symétrie différente de leurs orbitales. La démonstration théorique de la séparation σ, π que nous avons mentionnée dans le chapitre 7, n'a été donnée que beaucoup plus tard.

La méthode HMO (appelée souvent simple méthode des orbitales moléculaires) a joué un rôle exceptionnel dans l'implantation des idées quantomécaniques dans la chimie organique. Sans être une technique quantitative (qui fournirait des évaluations précises de telles ou telles caractéristiques), la méthode HMO doit être considérée comme un moyen simple et pratique, facile à réaliser numériquement, d'une estimation qualitative relative de plusieurs propriétés chimiques (stabilité thermodynamique et réactivité) et physiques (potentiels d'ionisation et affinité électronique, spectres RPE, etc.) des composés organiques conjugués. En plus, parmi ces derniers il existe une classe de composés, hydrocarbures alternants, pour laquelle la méthode HMO s'avère aussi rigoureuse que les méthodes SCF MO beaucoup plus complexes.

---

*) Hückel E. (né en 1896): physicien allemand, dont la plupart des travaux sont liés à la résolution de problèmes chimiques. Il a élaboré, en collaboration avec Debye et Onsager, la théorie des électrolytes forts (théorie de Debye et Hückel). On lui doit une des idées les plus fructueuses dans la théorie de la structure des systèmes conjugués: celle de l'approximation σ, π. E. Hückel a formulé la règle de l'aromaticité $4n + 2$; il a proposé la méthode de calcul des systèmes électroniques π qui porte son nom.

8.1. CALCUL DE L'ÉNERGIE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES DANS LA MÉTHODE HMO. ANNULÈNES

Il n'est peut-être de plus éclatante démonstration de la réussite de la technique HMO, de ses possibilités de description et de prédiction, que le calcul des niveaux d'énergie et de la stabilité relative des polyènes monocycliques conjugués. Ces composés, dont la préparation et la chimie sont bien étudiées actuellement, sont couramment dénommés annulènes, en indiquant le nombre d'atomes du cycle. Ainsi, le benzène est un annulène-[6], le cyclooctatétraène annulène-[8].

Examinons, des annulènes inférieurs aux supérieurs, le mode du calcul des niveaux énergétiques (énergies des orbitales moléculaires) dans la méthode de Hückel et les conclusions qui peuvent être tirées de ce calcul.

8.1.1. Système cyclopropénylique

Pour voir, comment sont déduites et résolues les équations de la méthode HMO, considérons l'exemple concret du calcul des niveaux énergétiques π d'un système cyclopropénylique. Les cations stables sont généralement ceux, dont les dérivés sont obtenus en ôtant un ion hydrure aux molécules de cyclopropènes courants:

R_2, R_3, H, R_1 — I $\xrightarrow{PhC^+ClO_4^-}$ R_2, R_3, ⊕, R_1 — II $ClO_4^- + Ph_3CH$

Trois orbitales hybrides des carbones cycliques forment le système de liaisons σ de la molécule, alors que trois orbitales p_z servent de base aux orbitales moléculaires π du système cyclopropénylique.

Numérotons les orbitales p_z des carbones isolés et cherchons les orbitales moléculaires sous forme de leur combinaison linéaire de type

III (3, 2, 1)

$$\Psi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + c_{3i}\chi_3, \qquad (8.1)$$

χ_1, χ_2, χ_3 étant les orbitales atomiques p_z, par exemple, de type slatérien.

Le problème consiste à déterminer les coefficients $c_{\mu i}$ attribués aux orbitales atomiques et l'énergie E_i des orbitales moléculaires, ce qui se fait par résolution du système d'équations linéaires homo-

gènes

$$\sum_{\mu=1}^{3} c_{\mu i}\,(H_{\mu\nu}-E_i S_{\mu\nu})=0. \qquad (8.2)$$

L'équation séculaire correspondante s'écrit

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11}, & H_{12}-ES_{12}, & H_{13}-ES_{13} \\ H_{21}-ES_{21}, & H_{22}-ES_{22}, & H_{23}-ES_{23} \\ H_{31}-ES_{31}, & H_{32}-ES_{32}, & H_{33}-ES_{33} \end{vmatrix}=0. \qquad (8.3)$$

Compte tenu des approximations de la méthode de Hückel (chapitre 7), on peut récrire l'équation (8.3) sous la forme

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}=0, \qquad (8.4)$$

où α et β sont respectivement les intégrales coulombienne et de résonance de la méthode HMO, définies plus haut.

Divisons chaque ligne (ou colonne) du déterminant par β et introduisons la notation

$$\frac{\alpha-E}{\beta}=x. \qquad (8.5)$$

L'équation séculaire prend alors la forme

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix}=0. \qquad (8.6)$$

En ouvrant le déterminant (8.6), on obtient l'équation caractéristique

$$x^3 - 3x + 2 = 0.$$

Cette équation a, évidemment, trois racines réelles:

$$x_1 = -2; \quad x_2 = x_3 = 1$$

qui correspondent, compte tenu de (8.5), à trois niveaux énergétiques:

$$E = \alpha + 2\beta; \quad E_2 = E_3 = \alpha - \beta.$$

Les valeurs des intégrales coulombienne α et de résonance β sont négatives. Cela veut dire que le niveau E_1 correspond à une orbitale moléculaire liante, dont l'énergie est inférieure à α, c'est-à-dire, à l'énergie de l'électron logé sur l'orbitale atomique p_z d'un carbone sp^2 isolé, cette dernière énergie étant prise pour zéro conventionnel.

Par contre, les niveaux dégénérés E_2, E_3 sont situés au-dessus du niveau zéro et appartiennent à des orbitales moléculaires antiliantes (fig. 70).

Le remplissage des niveaux énergétiques par les électrons se fait selon le traditionnel principe, le système tendant à l'énergie interne minimale et à la multiplicité maximale, dans la mesure du possible.

Le radical cyclopropényle présente un intérêt théorique supplémentaire. Le troisième électron peut être placé, à titres égaux, sur

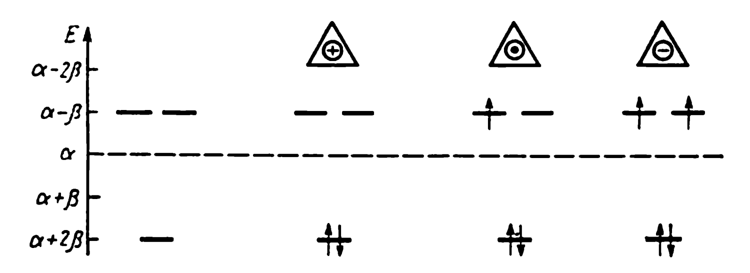


Fig. 70. Niveaux énergétiques des OM π du système cyclopropénylique et leur remplissage par électrons dans le cation, le radical et l'anion.

l'une ou l'autre des deux orbitales moléculaires dégénérées antiliantes, la symétrie de la configuration nucléaire de la molécule devant être perturbée, si l'on s'en rapporte au théorème de Jahn-Teller (chapitre 6). Mais il n'est pas difficile de démontrer (voir plus loin le problème 8.2) que la déformation de la configuration à symétrie centrale des atomes du noyau cyclopropénylique aura pour résultat une augmentation de l'énergie électronique.

Voilà pourquoi l'état radicalaire n'est pas caractéristique des dérivés du cyclopropényle. La réduction électrochimique monoélectronique du cation triphénylcyclopropényle stable (II) ($R_1 = R_2 = R_3 = Ph$) exige un potentiel très élevé, beaucoup plus considérable que pour les autres carbocations.

L'anion cyclopropényle échappe, par contre, au théorème précité. Le quatrième électron, logé sur une orbitale moléculaire π, occupe, conformément à la règle de la multiplicité maximale, la seconde orbitale moléculaire dégénérée. L'anion possède donc un état fondamental biradicalaire triplet. Comme il y a déjà dans ce cas deux électrons sur orbitales antiliantes, cet état est extrêmement instable. En effet, les dérivés du cyclopropène (I) sont à ranger parmi les plus faibles acides CH (autrement dit, ils forment rarement l'anion cyclopropényle par détachement d'un proton); ces dérivés ne donnent pas de composés organométalliques. La constante d'équilibre de la réaction de déprotonation du triméthylcyclopropène est

évaluée à 10^{-65} (pK = 65). C'est le plus faible acide de tous ceux,

pour lesquels on a pu mesurer, jusqu'à présent, les constantes d'ionisation, beaucoup plus faible que le méthane (pK = 59) ou autres hydrocarbures saturés.

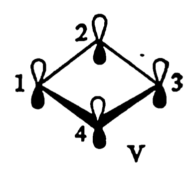
8.1.2. Cyclobutadiène

Le cyclobutadiène (IV) est un des plus mystérieux composés organiques. C'est un très simple système cyclique conjugué à nombre pair d'électrons π, mais la structure électronique et spatiale du cyclobutadiène demeure toujours l'objet d'une discussion théorique animée :

IV

Déjà Kékulé s'est proposé comme but la synthèse du cyclobutadiène et en a entrepris les premiers essais ; mais ce problème n'a pu être résolu que 100 ans plus tard, en 1969.

Examinons de plus près le calcul de l'énergie des orbitales moléculaires du cyclobutadiène (V) qui se fait en plusieurs étapes, les mêmes pour tout calcul selon la méthode HMO.



1. On dégage un système d'orbitales atomiques p_z à inclure dans les combinaisons linéaires donnant les orbitales moléculaires ; on numérote ces orbitales atomiques en commençant par n'importe quelle d'entre elles. Les autres orbitales p et s des carbones forment le cœur σ de la molécule, leur énergie étant inférieure à celle des orbitales moléculaires π.

2. On écrit le déterminant séculaire similaire à (8.6), où les x sont disposés en diagonale, les unités correspondent, selon les approximations de la méthode de Hückel, aux valeurs 1 des éléments matriciels représentant les atomes voisins (par exemple, le premier

et le second) et les zéros aux atomes non voisins (premier et troisième ...):

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \qquad (8.7)$$

3. On ouvre le déterminant suivant les éléments de n'importe quelle ligne ou colonne et on obtient l'équation caractéristique pour la molécule de cyclobutadiène

$$x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4) = 0,$$

dont les racines sont $x_1 = -2$, $x_2 = x_3 = 0$, $x_4 = 2$. Les valeurs négatives des racines correspondent, selon la définition (8.5), aux orbitales moléculaires liantes, les valeurs nulles aux non liantes et les valeurs positives aux antiliantes. D'après la règle de Hund les quatres électrons π du cyclobutadiène occupent les niveaux énergétiques montrés sur la figure 71.

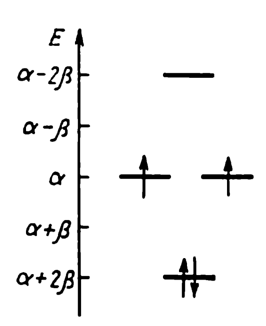


Fig. 71. Diagramme des niveaux énergétiques du cyclobutadiène.

Ainsi, le calcul montre que l'état fondamental du cyclobutadiène est triplet et qu'il est un biradical. En outre, vu que deux électrons π sur quatre (ceux qui occupent les orbitales moléculaires non liantes) n'apportent aucune contribution à l'énergie de la liaison π, on ne peut pas s'attendre à ce que la molécule soit thermodynamiquement stable. Le cyclobutadiène serait donc un composé peu stable et hautement réactif (en raison de son caractère biradicalaire).

Ces déductions théoriques ne pouvaient être sans effet pour le choix des moyens qui permettraient de déceler le cyclobutadiène expérimentalement. Au lieu de diversifier infiniment les voies de synthèse et en inventer toujours des nouvelles, plus sophistiquées pour aboutir au cyclobutadiène, les chercheurs ont fait appel à la technique d'étude des réactions ultrarapides par détection des intermédiaires à courte vie.

Deux méthodes se sont avérées particulièrement efficaces. La première, c'est la thermolyse impulsionnelle sous vide qui se distingue de la pyrolyse usuelle par ce que l'échantillon n'est soumis qu'à une courte (10^{-3}-10^{-2} s) impulsion thermique à haute température. La seconde méthode est la photolyse (irradiation ultraviolette le plus souvent) à basse température en matrice de gaz inerte.

La photolyse basse température permet d'obtenir le cyclobutadiène à partir d'un composé organique relativement simple, l'α-pyrone (VI):

$h\nu$ (>2510 Å) ; $h\nu$ (UV), 8—20K ; VI → VII → VIII + CO_2

Dans cette réaction la bicyclo-[2, 2, 0]-pyranone-2 intermédiaire (VII) est stable et peut être séparée. En 1969 Hedaya a appliqué la technique de thermolyse impulsionnelle sous vide à l'étude de la décomposition de (VII) jusqu'au cyclobutadiène. La cellule avec l'échantillon était directement branchée sur un spectromètre de masse. A partir de 400 °C l'appareil a pu détecter des ions à $m/e = 52$ (C_4H_4), dont le nombre atteignait le maximum à 800 °C (sous 10^{-4} mm Hg). Dans ces conditions la durée de vie (période de demi-transformation) du cyclobutadiène est de 10^{-3} à 10^{-2} s. Ensuite le cyclobutadiène se décompose en deux molécules d'acétylène ou se dimérise; mais on arrive à inhiber ces réactions par congélation dans les matrices d'argon, de xénon ou d'azote jusqu'à 8 à 60 K, et il devient possible d'étudier certaines propriétés physiques, notamment, les spectres IR. Leur analyse fournit une information très précieuse sur la structure géométrique de la molécule de cyclobutadiène. Ces données seront considérées plus bas, dans le chapitre 13, avec les résultats de l'étude théorique de la structure géométrique de la molécule de cyclobutadiène.

La possibilité de fixer le cyclobutadiène biradicalaire hautement réactif à l'aide d'un autre biradical a été mentionnée encore par Longuet-Higgins et Orgel (1969), un tel biradical pouvant être un ion métallique de transition, par exemple Ni^{2+}:

CH_3 ; Ni ; Cl ; Fe ; C ; O

IX X

On connaît actuellement un grand nombre de complexes π formés par le cyclobutadiène, tels le complexe π dimère (IX) ou le complexe du cyclobutadiène non substitué (X). A la différence du cyclobutadiène même, ce complexe se distingue par une bonne stabilité et participe volontiers aux réactions types de substitution aromatique électrophile: deutération, acylation de Friedel et Crafts, mercuration, etc., sans que soit altérée sa structure de principe.

8.1.3. Cyclopentadiényle. Détermination graphique de l'énergie des orbitales moléculaires pour les annulènes

Le cyclopentadiène réagit aisément avec le potassium métallique en donnant le sel (XI):

CH_2 $+ K \xrightarrow{-H}$ K^+ XI

Cette réaction témoigne de la très grande stabilité de l'anion cyclopentadiényle et, par conséquent, de la haute acidité du cyclopentadiène qui est caractérisée, d'après les estimations actuelles, par une valeur de pK_a proche de 15. La stabilité de l'anion en question est due à la structure de sa couche électronique π.

On peut effectuer le calcul des niveaux énergétiques du système cyclopentadiénylique en se conformant au plan indiqué pour le cyclobutadiène: en commençant par écrire et ouvrir le déterminant séculaire:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Mais il est possible de trouver les racines de l'équation caractéristique par un procédé beaucoup plus simple, étant donné le fait que pour les niveaux énergétiques des polyènes cycliques à N atomes se vérifie la relation générale

$$x_k = -2\cos\frac{2\pi}{N}k; \quad k = 1, 2, \ldots, N. \tag{8.8}$$

Frost a proposé une représentation graphique simple et pratique de l'équation (8.8) qui est montrée sur la figure 72. On inscrit un N-gone régulier répondant à la molécule ou à l'ion de l'annulène considéré dans un cercle, dont le rayon est égal à 2 $\left(\text{en unités } \frac{\alpha-E}{\beta}\right)$, de telle sorte qu'un des sommets du polygone soit séparé du diamètre horizontal par la distance égale au rayon. Le diamètre horizontal correspond au niveau zéro: $x = 0$, $E = \alpha$. Les distances de ce niveau aux niveaux d'intersection du cercle et des sommets du polygone correspondent, selon (8.8), aux valeurs des racines de cette équation.

Comme le montre la figure 72, le système cyclopentadiénylique possède trois niveaux liants sur lesquels on peut placer 6 électrons π,

nombre répondant à l'anion. Dans le système neutre à 5 électrons π une des orbitales moléculaires liantes sera incomplète et le radical cyclopentadiénylique sera donc moins stable que l'anion. Mais ce radical peut quand même exister, car tous ses électrons occupent des orbitales moléculaires liantes, alors que ses dérivés pentaphénylsubstitués sont des radicaux stables.

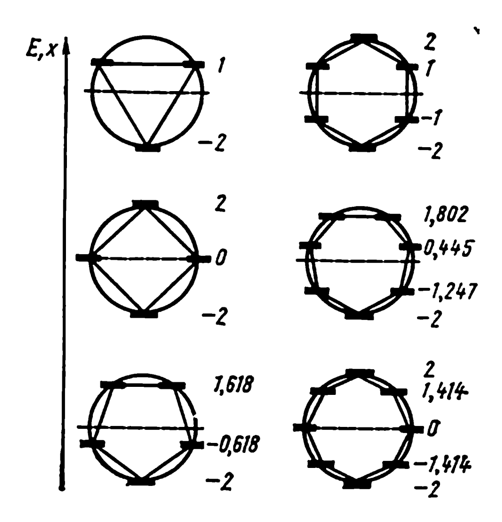


Fig. 72. Détermination graphique des niveaux d'énergie des annulènes en unités $x = \dfrac{\alpha - E}{\beta}$.

Le cation cyclopentadiénylium présente aussi un intérêt considérable. La théorie prédit pour ce cation un état fondamental triplet, car les deux orbitales moléculaires liantes dégénérées ne peuvent se peupler que par paires d'électrons. Comme il reste alors encore deux vacances sur les orbitales moléculaires liantes, un tel cation sera peu stable.

En effet, l'existence du cation non substitué de cyclopentadiényle

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{Br (H, Br)} + SbF_5 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5^{\oplus}\ (SbF_5Br)^-$$

n'a été prouvée que récemment. La réaction a été conduite dans une cellule spécialement conçue à cet effet du spectromètre RPE ; le spectre RPE a été enregistré à la température de l'azote liquide en matrice de pentafluorure d'antimoine. Le spectre répond à une con-

figuration électronique triplète du cation avec structure géométrique plane. De faibles déformations géométriques peuvent conduire à la levée de la dégénérescence orbitale et, donc, à une configuration électronique singulète stable. Ainsi, le cation cyclopentadiényle pentaphénylé est diamagnétique et ne manifeste aucun signal RPE en solution ou en matrice.

8.1.4. Benzène. Règle de Hückel $4n + 2$

On sait bien combien sont importants les problèmes relatifs à la structure électronique et spatiale de la molécule de benzène. La stabilité thermique particulière du benzène et de ses dérivés, la tendance des molécules de ces composés à conserver, dans diverses transformations chimiques, leur principale unité structurale, le cycle hexagonal conjugué, tout cela a contribué à regrouper ces substances dans une classe à part, indépendante et étendue, celle des composés aromatiques. Les hydrocarbures cycliques conjugués et les composés hétérocycliques qui possèdent les propriétés similaires à celles du benzène (stabilité thermodynamique et préférence marquée pour les réactions de substitution au détriment des réactions d'addition ou de décomposition) ont reçu le nom de *benzoïdes*, alors que ceux qui n'ont pas ces propriétés sont *non benzoïdes*. Enfin, l'étude des propriétés du benzène et de ses analogues a permis de formuler encore un concept de la chimie organique, plus général et très important du point de vue théorique: celui de l'aromaticité.

Dans le cadre de la méthode HMO ces propriétés du benzène sont déterminées par la structure de sa couche électronique. Six électrons π du benzène occupent trois orbitales moléculaires liantes, situées en profondeur (voir la figure 72). La stabilité élevée des composés à sextet électronique π (aromatique) n'était pas ignorée par les chimistes depuis bien longtemps, mais c'est Hückel qui lui a trouvé une explication théorique claire: la haute stabilité des polyènes cycliques conjugués (annulènes) découle des particularités de la structure de leur couche électronique π et n'est propre qu'à ceux de ces composés qui possèdent une couche électronique complètement fermée contenant le plus grand nombre d'électrons dans les orbitales moléculaires liantes et aucun électron dans les orbitales moléculaires des autres types.

Cette définition explique la stabilité des annulènes à 6 électrons π (benzène, anion cyclopentadiényle), mais il s'ensuit aussi que certains autres annulènes qui satisfont aux exigences précitées sont à ranger parmi les composés aromatiques.

Il découle de la formule (8.8) et de la figure 72 que le nombre total des électrons pouvant être logés sur les orbitales moléculaires liantes d'un annulène est composé de deux électrons occupant l'orbitale moléculaire liante basse et des électrons logés sur les OM

liantes dégénérées par deux. Chaque paire de ces niveaux porte 4 électrons; il y a donc $4n$ électrons pour n niveaux. D'où la conclusion que les couches électroniques fermées où tous les électrons appartiendraient aux niveaux liants (et, par conséquent, les propriétés aromatiques) doivent être le fait de tous les annulènes ou leurs ions à nombre total d'électrons π (N), pour lesquels se vérifie la condition

$$N = 4n + 2; \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{8.9}$$

Cette expression est la célèbre *règle de Hückel* $4n + 2$ qui explique la stabilité élevée du benzène ($n = 1$), du cation cyclopropényle ($n = 0$), de l'anion cyclopentadiényle ($n = 1$). En outre, pour les $n = 2, 3, 4, \ldots$, la règle de Hückel prédit la stabilité des annulènes [10], [14], [18], ainsi que des mono-anions des annulènes [9] et [13], des monocations des annulènes [7] et [11] et ainsi de suite.

8.1.5. Cycloheptatriényle

Déjà dans ses premiers travaux Hückel a indiqué qu'en conformité avec (8.9) le cation d'un composé conjugué à cycle heptagonal devait présenter une stabilité élevée. Pendant longtemps cette déduction théorique n'a pas attiré l'attention des chimistes-organiciens, mais en 1954 Dering a constaté qu'un composé salin bien connu, préparé par chauffage du produit d'addition du brome sur le cycloheptatriène, avait la structure du bromure de cycloheptatriényle:

Ce travail, où la détermination de la structure et la direction de la recherche synthétique découlaient des déductions de la théorie, a beaucoup contribué à la popularisation et à une plus large application de la technique HMO.

Ni le radical, ni l'anion cycloheptatriényle ne satisfont à la règle de Hückel et sont donc instables. On peut se rendre compte, à l'aide du diagramme des niveaux énergétiques de la figure 72, que des électrons supplémentaires ne peuvent occuper que des orbitales antiliantes.

8.1.6. Cyclooctatétraène

Compte tenu de la disposition des niveaux d'énergie (voir la figure 72), la théorie HMO prédit pour la molécule de cyclooctatétraène la présence de deux électrons non appariés sur les orbitales moléculaires supérieures et, comme résultat, une réactivité élevée et

une instabilité relative, par analogie avec le cyclobutadiène. Et pourtant, le cyclooctatétraène avait été synthétisé encore en 1913 par Wielstetter :

La raison de ce désaccord apparent entre la théorie et l'expérien ce est cependant tout à fait claire. A la différence des annulènes inférieurs et leurs ions, le cyclooctatétraène est stabilisé sous forme d'une conformation non plane du type XIIIa soumise à des rapides isomérisations réversibles en soi-même selon deux mécanismes différents :

Le premier mécanisme (constante de vitesse $K_1 \approx 10\ s^{-1}$ à 0 °C) est celui d'une simple inversion de cycle, comme celle du cycle hexagonal saturé du cyclohexane. Le second mécanisme s'explique par la tautomérie valentielle : la liaison a s'allonge, alors que la liaison b se raccourcit. Dans cette transformation la conformation plane du cyclooctatétraène constitue, probablement, un état intermédiaire. La tautomérisation valentielle XXIIIa → XXIIIb est plus rapide que l'inversion : $K_2 \approx 70\ s^{-1}$ à 0 °C. A ces isomérisations s'ajoute encore une cyclisation intramoléculaire de la conformation XIIIb en bicyclo-[4, 2, 0]-octatriène-2, 4, 7 (XIIIc). Cette réaction présente une faible constante d'équilibre (près de 10^{-4}). C'est une réaction péricyclique (plus en détail voir le chapitre 11).

Il existe deux groupes distincts d'annulènes supérieurs du point de vue de leurs propriétés, surtout en ce qui concerne la stabilité (chaleurs de formation, d'atomisation) et les spectres RMN : annulènes à $4n + 2$ et à $4n$ électrons.

Les composés faisant partie du premier groupe (on connaît actuellement les annulènes [10], [14], [18], [22], [30]) présentent des chaleurs d'atomisation plus élevées et un fort déblindage des protons périphériques par action des courants circulaires paramagnétiques, alors que les protons internes sont, par contre, fortement blindés

et se retrouvent dans le domaine des champs élevés du spectre. Telles sont les propriétés des dérivés benzéniques et des hydrocarbures aromatiques condensés. Les annulènes $4n$ sont moins stables et se caractérisent par les effets diamétralement opposés en RMN (on connaît les annulènes [12], [16], [20], [24]). Bien que, d'après les conditions stériques, une configuration plane sans contraintes ne soit possible que pour l'annulène [30], déjà l'annulène [18] possède une structure proche de celle plane, ce qui s'explique par la tendance à la stabilisation aromatique.

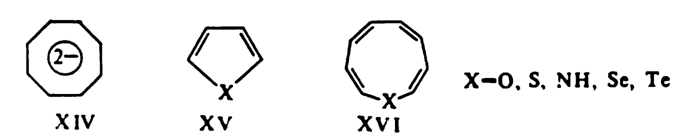
8.2. RÈGLE DE $4n + 2$ ET STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES COMPOSÉS CYCLIQUES CONJUGUÉS. ANTIAROMATICITÉ

La règle de $4n + 2$ définit le nombre d'électrons π correspondant à la structure électronique la plus favorisée d'un cycle. Elle permet d'estimer la stabilité relative des molécules et des ions carbo- et hétérocycliques conjugués, d'évaluer certaines de leurs propriétés chimiques et physiques.

Ainsi, on pouvait s'attendre à ce que le dication du cyclobutadiène, dont la couche électronique ne renferme que deux électrons, serait stable (voir la figure 72), alors que le cyclobutadiène même ne l'est pas. En effet, Ola a pu obtenir des sels stables de dérivés de ce dication :

$$(CH_3)_4C_4Cl_2 \xrightarrow[-78^\circ C]{SbF_5-SO_2} (CH_3)_4C_4^{2+}\ (SbF_5Cl)_2^-$$

Est également stable le dianion du cyclooctatétraène qui porte dans sa couche électronique 10 électrons π ($n = 2$). Sa configuration géométrique est plane, caractéristique d'un système aromatique. Ce ne sont donc pas les facteurs spatiaux, mais la structure de la couche électronique qui détermine l'acoplanarité de la molécule de cyclooctatétraène. Fait curieux : bien que les 4 électrons du dianion XIV occupent deux OM non liantes dégénérées, le fait que sa couche électronique π est fermée assure à XIV une stabilité suffisante :



La haute aromaticité au sens chimique (tendance aux réactions de substitution électrophile sur le cycle) des analogues hétérocycliques de l'anion cyclopentadiényle (XX): furane, thiophène, pyrrole, sélénophène, tellurophène s'explique par le fait que les électrons $2p_z$ de la paire non partagée de l'hétéroatome complètent le système π qui devient un sextet stable. On comprend de même la bonne stabilité thermique de l'azonine (XVI) (X=NH) à couche électronique 10π. Son analogue carbocyclique *cis*-cyclononatétraène, à conjugaison incomplète, se comporte, par contre, comme un polyène, se polymérisant rapidement déjà par un faible chauffage.

Pour les molécules possédant un cycle conjugué lié à un autre système conjugué, cyclique ou non, la règle de $4n + 2$ permet de déterminer rapidement la direction de la polarisation du nuage électronique commun et, par conséquent, la direction du moment dipolaire. On peut citer l'exemple du calycène (XVII):

XVIIa XVIIb

Ce composé se distingue par une valeur du moment dipolaire extrêmement élevée pour un hydrocarbure (6,3 D pour son dérivé hexaphénylé). Si la structure XVIIa représentait correctement la répartition des électrons dans la molécule de calycène, son moment dipolaire serait nul. Cette grande valeur du moment dipolaire est due à un déplacement de la densité électronique à partir du cycle trigonal qui tend à ne conserver sur ses orbitales que deux électrons π vers le pentagonal qui accepte volontiers un sixième électron qui complète son sextet. C'est une polarisation semblable qui explique les moments dipolaires élevés des ilides (XVIII), tels les dérivés cyclopentadiénylidéniques des hétérocycles hexagonaux (XIX, etc.):

PPh_3 $^+PPh_3$ μ–7,0D
XVIII

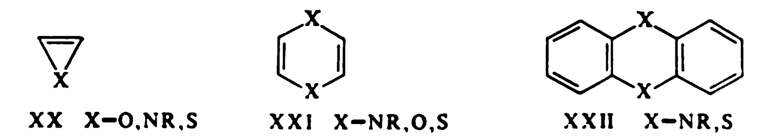
CH_2Ph CH_2Ph μ–9,7D
XIX

Si la présence de $(4n + 2)$ électrons π dans un cycle conjugué contribue à la stabilisation de la structure cyclique, les systèmes similaires à $4n$ électrons sont, par contre, déstabilisés vis-à-vis des structures acycliques possédant le même nombre d'électrons π. Com-

me on l'a déjà mentionné, le cyclobutadiène est extrêmement réactif et enclin à se décomposer spontanément en deux molécules d'acétylène ; quant au cyclooctatétraène, il n'existe même pas en configuration plane ; enfin, même les annulènes [4n] non plans sont peu stables et hautement réactifs.

Breslow a proposé le terme *antiaromaticité* pour ce type de déstabilisation électronique des composés organiques conjugués. Dans le chapitre 9 l'antiaromaticité sera définie d'une manière plus stricte et générale que la simple appartenance à la classe des annulènes [4n] et leurs analogues. Mais la présence de 4n électrons π dans un cycle conjugué est déjà un indice marquant de l'antiaromaticité.

Les analogues de l'anion cyclopentadiénylique à 4n électrons π : oxirènes, azirines, thiirènes (XX) n'existent que sous forme d'intermédiaires très instables. D'autre part, on peut prévoir que le composé (XX) (X = B) que l'on n'a pas encore synthétisé s'avérera stable. Les dihydropyrazines, les dioxa- et dithiadiènes (XXI) sont très instables et enclins aux réactions d'oxydation (ce qui revient à perdre des électrons). Leurs dérivés dibenzéniques du type XXII forment aisément des cations-radicaux :



8.3. CALCUL DES COEFFICIENTS ATTRIBUÉS AUX ORBITALES ATOMIQUES DANS LES ORBITALES MOLÉCULAIRES DE HÜCKEL

Le calcul des racines de l'équation séculaire qui donne l'énergie des orbitales moléculaires n'est qu'une première étape dans la résolution du système d'équations (8.2). Il est en plus nécessaire de calculer la forme des orbitales moléculaires ou, en d'autres termes, obtenir les valeurs des coefficients attribués aux orbitales atomiques au sein de chaque orbitale moléculaire. Ce calcul sera examiné schématiquement en utilisant l'exemple des premiers termes de la série polyénique.

8.3.1. Ethylène

Par le procédé de calcul des racines de l'équation séculaire exposé précédemment on obtient pour l'éthylène deux niveaux d'énergie des orbitales moléculaires :

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H_2 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}=0; \quad x^2-1=0, \quad \begin{matrix} x_1=-1, \\ x_2=1. \end{matrix} \qquad (8.10)$$

Ecrivons maintenant le système d'équations

$$\begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0; \\ c_1 + c_2 x &= 0. \end{aligned} \tag{8.11}$$

Substituons la valeur de x_1. Cela donne, pour les deux équations,

$$-c_1 + c_2 = 0; \quad c_1 = c_2. \tag{8.12}$$

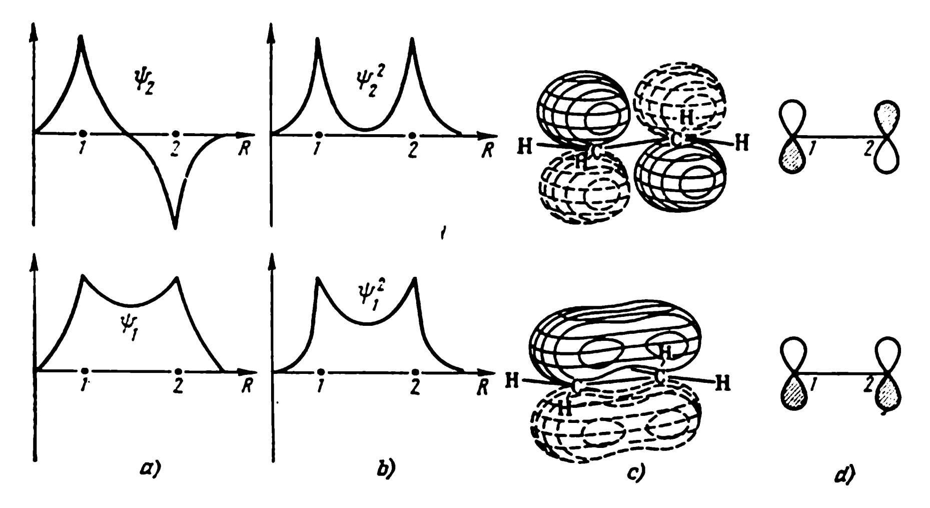


Fig. 73. Forme des OM de l'éthylène:
a — parties radiales; *b* — carrés des parties radiales; *c* — distribution spatiale; *d* — représentation schématique à l'aide de deux OA p_z du carbone.

Nous disposons maintenant d'une équation à deux inconnues. Une équation supplémentaire fournit la condition de normalisation qui s'écrit pour l'éthylène comme

$$c_1^2 + c_2^2 = 1. \tag{8.13}$$

La résolution simultanée des équations (8.12) et (8.13) donne

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}. \tag{8.14}$$

L'orbitale moléculaire liante à niveau énergétique $E_1 = \alpha + \beta$ a donc la forme

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2, \tag{8.15}$$

où χ_1 et χ_2 sont les orbitales atomiques $2p_z$ de deux carbones de l'éthylène.

Pour le second niveau énergétique la substitution de $x_2 = 1$ dans l'équation (8.11) conduit à

$$c_1 = -c_2 \tag{8.16}$$

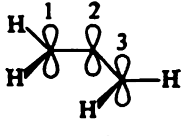
et sa résolution simultanée avec (8.13) aboutit à une orbitale moléculaire antiliante:

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2. \tag{8.17}$$

Il y a plusieurs façons de représenter les orbitales Ψ_1 et Ψ_2. La figure 73 montre la répartition de la densité dans l'espace du cœur σ de l'éthylène. Sur les figures 73, *a* et *b* on voit les valeurs des fonctions Ψ et Ψ^2 dans le plan perpendiculaire au plan de la molécule, alors que les figures 73, *c* et *d* présentent une autre forme des orbitales moléculaires de l'éthylène qui est souvent utilisée pour des comparaisons qualitatives.

8.3.2. Allyle

Le système allylique est le plus simple polyène impair, polyène qui possède un nombre impair d'orbitales π (formule XXIII):



XXIII

Le déterminant séculaire pour le système XXIII se présente comme suit

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \tag{8.18}$$

L'équation caractéristique a la forme

$$x^3 - 2x = 0,$$

ses racines étant: $x_1 = -\sqrt{2}$; $x_2 = 0$; $x_3 = \sqrt{2}$. Pour trouver le coefficient des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires de l'allyle, on écrit le système d'équations suivant qui correspond à l'équation séculaire (8.18):

$$c_1x + c_2 = 0;$$
$$c_1 + c_2x + c_3 = 0;$$
$$c_2 + c_3x = 0;$$
$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1.$$

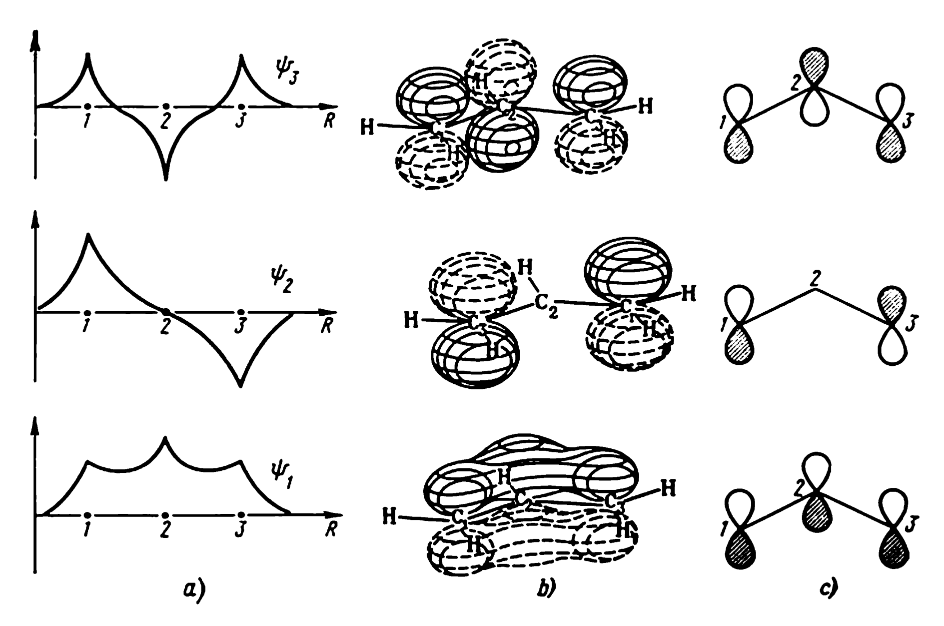


Fig. 74. Forme des OM de l'allyle:
a — parties radiales; b — distribution spatiale; c — représentation schématique à l'aide de trois OA p_z du carbone.

En calculant les valeurs des coefficients, on obtient les orbitales moléculaires de l'allyle (en commençant par l'OM liante basse):

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3;$$
$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_3; \qquad (8.19)$$
$$\Psi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3.$$

Ces orbitales sont présentées sous une forme graphique sur la figure 74.

8.3.3. Butadiène

La molécule de butadiène XXX est la plus simple parmi les diènes.

La construction des orbitales moléculaires des diènes permet de comprendre et de prédire plusieurs particularités de leur capacité réactionnelle (voir le chapitre 11). Il est possible de calculer les orbitales moléculaires du butadiène d'après le même schéma que pour l'allyle, mais il vaut mieux recourir à un procédé simplificateur

qui tient compte de la symétrie de la configuration nucléaire de ce composé :

$$\underset{\text{XXIVa}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} \rightleftarrows \underset{\text{XXIVb}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$$

C'est la conformation *trans* XXIVa qui est stable chez le butadiène ; le gain énergétique par rapport à la conformation *cis* XXIVb est de 2,3 kcal/mol (9,6 kJ/mol). Cependant, la méthode HMO ne distingue pas entre les structures XXIVa et XXIVb, car elle est de par son essence, une méthode topologique qui tient compte de la succession des atomes formant les liaisons chimiques, mais non de leur disposition géométrique exacte.

Lorsqu'il s'agit d'une molécule présentant des éléments de symétrie, on applique généralement, pour le calcul et le classement des orbitales moléculaires, le puissant appareil de la théorie des groupes.

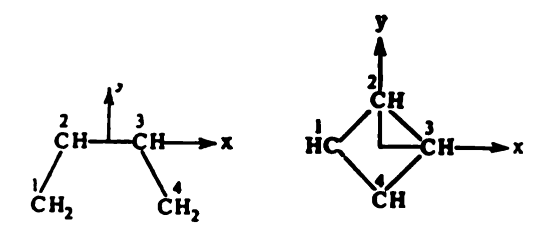


Fig. 75. La molécule de *cis*-butadiène possède un seul plan de symétrie *zoy* ; celle de cyclobutadiène en a deux : *xoz* et *yoz*.

Nous nous servirons ici d'une approche simplifiée introduite par Coulson qui est la plus pratique dans le cas des molécules conjuguées planes. Outre le plan moléculaire, on prend en considération encore deux plans de symétrie : le long des axes x et y (fig. 75). Vu la nature topologique de la technique de Hückel, nous pouvons choisir pour le butadiène n'importe quelle conformation plane, pourvu qu'elle soit symétrique par rapport aux plans y et x. Comme il découle de la figure 75, la structure XXIVb est symétrique vis-à-vis de l'axe y.

Les orbitales moléculaires d'une molécule ont la même symétrie que son cœur atomique. Les OM peuvent être soit symétriques (S), soit antisymétriques (A) par rapport à tout élément de symétrie de la configuration nucléaire, mais jamais elles ne sont dissymétriques par rapport à cet élément. Les seules relations possibles entre les coefficients des orbitales atomiques au sein des orbitales molé-

culaires du butadiène sont donc les suivantes :

$$c_1 = c_4, \quad c_2 = c_3, \quad (S_y); \tag{8.20}$$

$$c_1 = -c_4, \quad c_2 = -c_3, \quad (A_y). \tag{8.21}$$

Appliquons ces relations au système d'équations de type (8.2) pour le butadiène :

$$c_1x + c_2 = 0;$$
$$c_1 + c_2x + c_3 = 0;$$
$$c_2 + c_3x + c_4 = 0;$$
$$c_3 + c_4x = 0.$$

Compte tenu de la condition (8.20), le système de quatre équations se réduit au système de deux équations :

$$c_1x + c_2 = 0;$$
$$c_1 + c_2(x + 1) = 0.$$

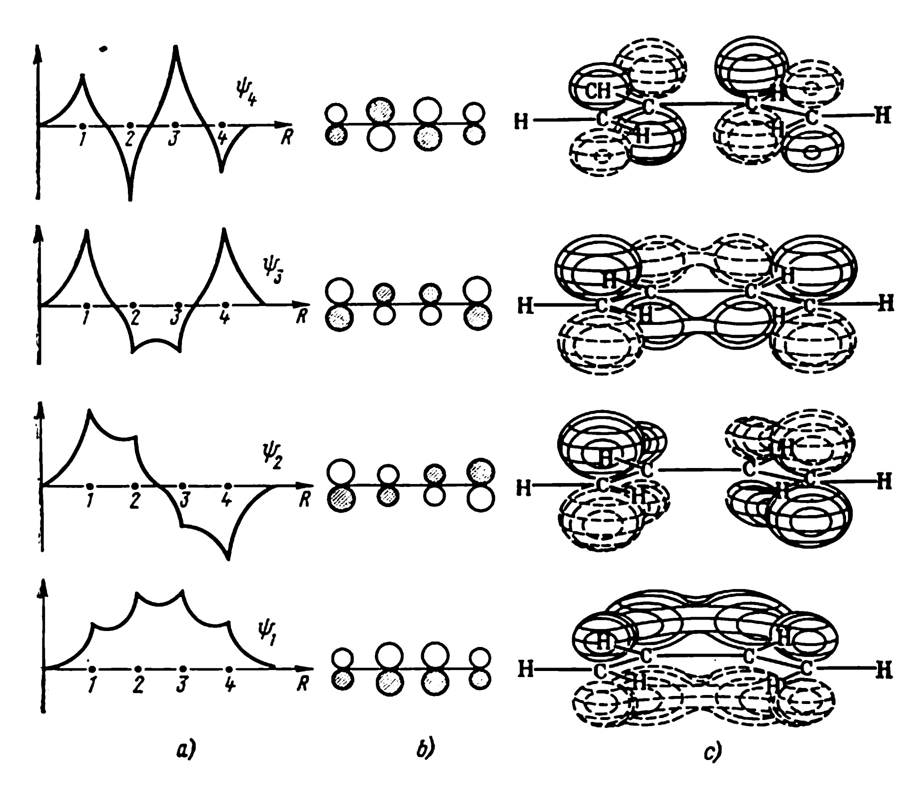


Fig. 76. Orbitales moléculaires π du butadiène :
a — distribution radiale le long de la molécule ; *b* — représentation schématique des OA p_z ; *c* — distribution spatiale.

D'où

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0;$$

$$x_1 = -1{,}618; \quad x_2 = 0{,}618.$$

De la condition (8.21) on tire

$$c_1 x + c_2 = 0;$$
$$c_1 + c_2 (x - 1) = 0;$$
$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0;$$
$$x_3 = 1{,}618; \quad x_4 = -0{,}618.$$

Maintenant il est facile de déterminer les coefficients pour les orbitales moléculaires correspondantes du butadiène:

$$\begin{aligned}
&E_1 = \alpha + 1{,}618\beta; \quad E_2 = \alpha + 0{,}618\beta; \\
&E_3 = \alpha - 0{,}618\beta; \quad E_4 = \alpha - 1{,}618\beta; \\
&\Psi_1 = 0{,}372\chi_1 + 0{,}602\chi_2 + 0{,}602\chi_3 + 0{,}372\chi_4, \quad S_y; \\
&\Psi_2 = 0{,}602\chi_1 + 0{,}372\chi_2 - 0{,}372\chi_3 - 0{,}602\chi_4, \quad A_y; \\
&\Psi_3 = 0{,}602\chi_1 - 0{,}372\chi_2 - 0{,}372\chi_3 + 0{,}602\chi_4, \quad S_y; \\
&\Psi_4 = 0{,}372\chi_1 - 0{,}602\chi_2 + 0{,}602\chi_3 - 0{,}372\chi_4, \quad A_y.
\end{aligned} \tag{8.22}$$

La figure 76 illustre graphiquement les données présentées.

PROBLÈME 8.1. Calculer les orbitales moléculaires du cyclobutadiène en utilisant la classification des OM d'après les types A et S.

8.3.4. Polyènes supérieurs

De même que pour les annulènes, la méthode de Hückel possède une relation générale pour les niveaux énergétiques des polyènes:

$$x_k = -2\cos\frac{\pi k}{N+1}, \quad k = 1, 2, \ldots, N, \tag{8.23}$$

où N est le nombre d'atomes de la chaîne.

Les coefficients attribués aux orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires d'un polyène peuvent également être tirés d'une relation générale:

$$c_{k\mu} = \sqrt{\frac{2}{N+1}}\sin\frac{\pi\mu k}{N+1}, \quad k = 1, 2, \ldots, N, \tag{8.24}$$

k étant l'indice de l'orbitale moléculaire et μ l'indice de l'orbitale atomique.

La relation (8.23) est intéressante du point de vue de la recherche des composés organiques à bonne conductibilité électronique. On peut espérer qu'un polyène présentera une conductibilité métallique, si l'écart énergétique entre les OM occupées et vacantes est proche de zéro. En effet, il s'ensuit de la formule (8.23) que pour un polyène pair, lorsque $N \to \infty$, la différence d'énergie entre la

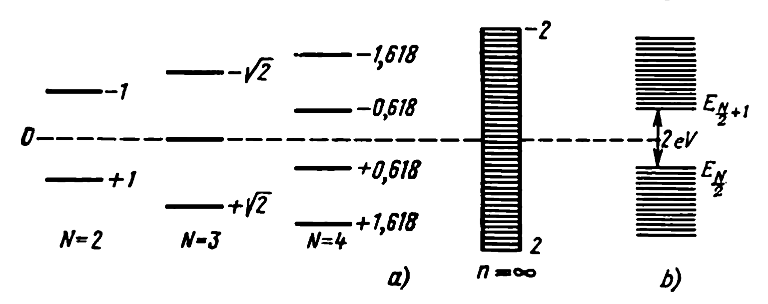


Fig. 77. Niveaux d'énergie moléculaires en fonction de la longueur du polyène, lorsque $N \to \infty$ (N étant un nombre pair):
a — calcul HMO; b — expérience.

plus haute orbitale moléculaire occupée $\left(k = \frac{N}{2}\right)$ et la plus basse OM vacante $\left(k = \frac{N}{2} + 1\right)$ s'approche de zéro (fig. 77). Mais, expérimentalement, il a été démontré que la valeur de l'écart énergétique dans les polyènes tend vers une valeur limite proche de 2 eV, lorsque $N \to \infty$. Cette discordance s'explique tant par les défauts de la méthode HMO que par ceux du modèle (prévoyant l'égalité de toutes les liaisons), pour lequel se vérifie la relation (8.23).

Notons encore que dans le cas d'un polyène impair, pour lequel la valeur de $(N + 1)$ dans la formule (8.23) sera un nombre pair, une valeur entière de $k = \frac{N+1}{2}$ est toujours possible. Alors, parmi les valeurs de l'équation (8.23) on trouvera $x_{\frac{N+1}{2}} = 0$; autrement dit, pour tout polyène impair il existe un niveau non liant. Ce niveau est représenté sur la figure 77.

8.4. MOLÉCULES À HÉTÉROATOMES

Examinons à titre d'exemple la molécule de formaldéhyde XXV

$$\overset{2}{C}H_2 = \overset{1}{O}$$
XXV

Avec les hypothèses habituelles de la méthode de Hückel la forme générale du déterminant séculaire pour cette molécule est la

suivante :

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0. \tag{8.25}$$

Sur trois paramètres α_1, β_{12} et α_2 de cette équation on ne connaît que le dernier: c'est l'intégrale coulombienne α du carbone dans l'état sp^2. L'intégrale de résonance de la liaison C = O peut être exprimée par l'intégrale de résonance de la liaison C=C:

$$\beta_{12} = \beta_{CO} = K\beta. \tag{8.26}$$

L'expression pour l'intégrale coulombienne de l'oxygène s'écrit de la même manière

$$\alpha_1 = \alpha_0 = \alpha + h\beta. \tag{8.27}$$

Dans les relations (8.26), (8.27) h et K sont des paramètres sans dimensions. En substituant α_1 et β_{12} de ces relations dans (8.25) et en divisant chaque colonne par β, il vient

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} + h & K \\ K & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0. \tag{8.28}$$

En introduisant la notation (8.5), on a

$$\begin{vmatrix} x + h & K \\ K & x \end{vmatrix} = 0. \tag{8.29}$$

De cette façon, le calcul des composés à hétéroatomes est ramené à déterminer les paramètres h pour l'intégrale coulombienne et K pour l'intégrale de résonance de l'hétéroatome et des liaisons qu'il forme.

La technique HMO étant totalement empirique, le procédé général d'évaluation de K et h est le suivant. Si on a besoin de calculer des caractéristiques concrètes quelconques, par exemple, les moments dipolaires d'un groupe de composés où l'azote sp^2 entrerait dans un système de liaisons conjuguées, on fait le calcul pour quelques composès typiques en faisant varier les paramètres et on en choisit ensuite ceux qui reproduisent le mieux les valeurs expérimentales. Puis on utilise ces paramètres pour le calcul des autres composés.

Ce mode d'évaluation conduit nécessairement à une grande diversité des valeurs des paramètres qui peuvent dépendre de la caractéristique utilisée pour leur choix. Mais, pour réduire les écarts, on peut se référer à certaines considérations générales sur les valeurs relatives des paramètres.

La valeur de l'intégrale coulombienne concordant avec l'électronégativité de l'atome, on est en droit de s'attendre à une corré-

lation entre les deux. Pour les atomes qui participent au système π avec un seul électron la corrélation suivante entre les électronégativités de Pauling *) et les valeurs de h a été proposée:

$$h_{\dot{X}} = \chi_{\dot{X}} - \chi_C. \tag{8.30}$$

Si l'atome apporte au système π deux électrons, comme c'est le cas de l'azote dans les anilines, de l'oxygène dans le furane, etc., son électronégativité effective sera plus élevée, les électrons se trouvant dans le champ du cœur atomique doublement positif qui exerce une attraction plus forte. Dans ce cas-là la valeur de h est à majorer.

Les valeurs de K pour les intégrales de résonance sont ajustées empiriquement. Un bon point de repère pour un tel ajustement est la proportionnalité attendue entre les intégrales de résonance et celles de recouvrement:

$$K_{CX} = \beta_{CX}/\beta_{CC} = S_{CX}/S_{CC}. \tag{8.31}$$

Cette relation tient automatiquement compte de la différence entre les intégrales de recouvrement pour les liaisons formées respectivement par les hétéroatomes $\dot{X}$ et $\ddot{X}$. Elle est également utilisée dans le calcul des intégrales de résonance des liaisons carbone-carbone, dont les longueurs diffèrent de celle de la liaison aromatique $C\overset{\cdots}{-}C$ (l = 1,397 Å). Ainsi, pour la liaison formellement simple =C—C= du butadiène (l = 1,46 Å), K = 0,9; pour la double liaison du butadiène (1,34 Å) K = 1,1.

PROBLÈME 8.2. Calculer l'énergie totale de la structure rectangulaire du cyclobutadiène en posant les intégrales de résonance β pour la liaison simple et double égales, respectivement, à 0,9 et 1,1; confronter le résultat à l'énergie de la structure à symétrie centrale.

A l'heure actuelle c'est le lot de paramètres de Streitwieser qui est, parmi nombreux autres systèmes, le plus universellement répandu et dont l'emploi est à conseiller pour la plupart des cas où le calcul selon Hückel s'impose. Le *Tableau 33* rassemble les paramètres relatifs aux atomes et leurs états de valence les plus fréquents.

Outre le système de Streitwieser, on utilise aussi un système proche de ce premier (paramètres de A. Pullman et B. Pullman) et le lot de paramètres d'Orgel, souvent utilisé dans le calcul des densités de spin.

---

*) Les électronégativités des éléments selon Pauling sont indiquées dans le tableau de Mendéleïev sur les gardes de ce livre.

Tableau 33

Paramètres de certains hétéroatomes et des liaisons qu'ils forment, utilisés dans la méthode de Hückel

Atome	h_X	Liaison	K	Atome	h_X	Liaison	K
$\dot{C}$	0	C ⋯ Cap	1	$\ddot{O}$	2,0	$-O-C=$	0,8
		$=C-C=$	0,9	$\dot{O}^+$	2,5	$-\overset{+}{O}=C\langle$	1
		$\rangle C=C\langle$	1,1	$\dot{S}$	0,4	$S=C\langle$	1
$\dot{N}$	0,5	$-N=C\langle$	1	$\ddot{S}$	1,3	$S-C=$	0,6
		$-N=N-$	1	$\dot{B}$	−1	$B-C=$	0,7
$\ddot{N}$	1,5	$-N-C=$	0,8			$B-N-$	0,6
		$=N-N=$	0,6				
$\dot{N}^+$	2,0	$\overset{+}{N}=C\langle$	1	$\ddot{F}$	3,0	$F-C=$	0,7
$\dot{O}$	1,0	$O=C\langle$	1	$\ddot{Cl}$	2,0	$Cl-C=$	0,4

Trouvons dans le *Tableau 33* les paramètres relatifs à l'oxygène carbonylique du formaldéhyde et portons les valeurs de h et K dans (8.29) :

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0. \qquad (8.32)$$

Les racines de cette équation (voir la page 245) : $x_1 = -1{,}618$ et $x_2 = 0{,}618$.

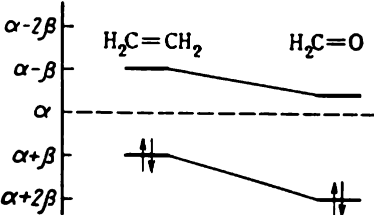


Fig. 78. Diagramme des niveaux énergétiques des molécules d'éthylène et de formaldéhyde.

Le diagramme des niveaux énergétiques de la molécule de formaldéhyde en comparaison de ceux de l'éthylène est présenté sur la figure 78. Il en ressort que plus l'électronégativité d'un des atomes d'un système conjugué est élevée, plus les niveaux « s'affaissent ». L'orbitale moléculaire liante est alors beaucoup mieux stabilisée (de $0{,}618\beta$) que l'antiliante ($0{,}382\beta$). Cet effet est commun à tous les systèmes conjugués à hétéroatomes, dérivés d'hydrocarbures isoélectroniques à ces systèmes.

Les équations utilisées pour déterminer les coefficients associés aux orbitales atomiques du formaldéhyde correspondent à son dé-

terminant séculaire (8.32):

$$c_1 (x + 1) + c_2 = 0;$$

$$c_1 + c_2 x = 0;$$

$$c_1^2 + c_2^2 = 1.$$

Leur résolution conduit aux orbitales moléculaires suivantes:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0,850\chi_1 + 0,525\chi_2, \\ \Psi_2 &= 0,525\chi_1 - 0,850\chi_2. \end{aligned} \qquad (8.33)$$

Ces OM sont représentées sur la figure 79. Comme nous l'avons déjà fait remarquer en parlant des orbitales moléculaires des molé-

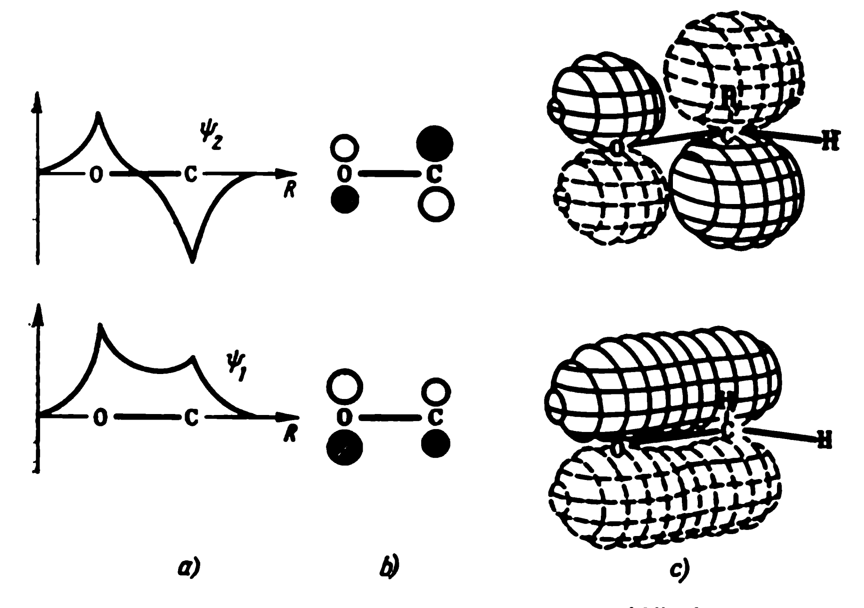


Fig. 79. Orbitales moléculaires π du formaldéhyde:
a — parties radiales; *b* — représentation schématique par deux OA p_z; *c* — distribution spatiale.

cules diatomiques, l'augmentation de l'électronégativité d'un atome a pour résultat le gonflement de l'orbitale moléculaire sur les orbitales atomiques de cet atome, s'il s'agit d'une OM liante; pour les orbitales moléculaires antiliantes l'effet est contraire.

PROBLÈME 8.3. Obtenir les orbitales moléculaires de la molécule de pyridine en utilisant ses propriétés de symétrie.

8.5. DENSITÉS ÉLECTRONIQUES, CHARGES, ORDRES DE LIAISONS ET POLARISABILITÉS

En décrivant les résultats du calcul des fonctions d'onde de molécules isolées et afin de pouvoir les confronter à différentes caractéristiques expérimentales, il s'avère utile d'introduire un certain nombre de notions définies par les coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires et par les énergies de ces dernières.

Densité électronique. La densité électronique totale créée par les électrons π d'une molécule conjuguée s'écrit, dans l'approximation LCAO MO:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2\, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i n_i \Psi_i^2\, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i n_i \Big(\sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu^2 \Big)\, d\tau =$$

$$= \sum_i n_i \Big(\sum_\mu c_{\mu i}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_\mu^2\, d\tau + \sum_\mu \sum_{\nu \neq \mu} c_{\mu i} c_{\nu i} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_\mu \chi_\nu\, d\tau \Big) = N, \quad (8.34)$$

où n_i est le nombre d'électrons de l'i-ième orbitale moléculaire et N est le nombre total d'électrons π de la molécule. Les coefficients $c_{\mu i}$ associés aux orbitales atomiques sont supposés réels. Si les orbitales atomiques χ_μ et χ_ν sont orthogonales (et telle est l'hypothèse faite dans la méthode HMO), la double somme dans (8.34) s'annule et cette expression se réduit à la somme

$$\sum_i n_i c_{1i}^2 + \sum_i n_i c_{2i}^2 + \ldots + \sum_i n_i c_{ri}^2 = N. \quad (8.35)$$

D'une façon approchée, on peut considérer chaque somme de l'expression (8.35) comme la contribution des électrons placés sur les orbitales du μ-ième atome à la densité électronique totale. L'expression

$$q_\mu = \sum_i n_i c_{\mu i}^2 \quad (8.36)$$

correspond ainsi à la densité électronique sur le μ-ième atome *).

Calculons les densités électroniques sur les atomes du cation, du radical et de l'anion allyliques en profitant des OM calculées pour

---

*) Physiquement, la densité électronique est la grandeur $-eq_\mu$, e étant la charge de l'électron.

ce système (voir (8.19)) :

cation ($n = 2$): $q_1 = q_3 = 2\,(1/2)^2 = 0{,}5$; $q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$;

radical ($n_1 = 2$, $n_2 = 1$): $q_1 = q_3 = 2\,(1/2)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$;

$$q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1;$$

anion ($n_1 = n_2 = 2$): $q_1 = q_3 = 2\,(1/2)^2 + 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1{,}5$;

$$q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1.$$

La détermination de la densité électronique selon (8.36) n'a qu'un sens physique approché. Effectivement, bien que, sur les figures 73, 74, 76, 79, la densité électronique totale (Ψ^2 pour les OM liantes) ait ses maximums dans la zone des noyaux atomiques, sa valeur reste considérable dans l'espace internucléaire, ce qui assure la liaison. Néanmoins, l'expression (8.36), commune à toutes les méthodes négligeant le recouvrement (celles du recouvrement différentiel nul), est une approximation utile et concrète.

La charge atomique est définie parl'expression

$$Z_\mu = \eta_\mu - q_\mu, \tag{8.37}$$

où η_μ est le nombre d'électrons apportés par l'atome μ au système π commun ; $\eta_\mu = 1$ pour le carbone, l'azote pyridinique, l'oxygène carbonylique et $\eta_\mu = 2$ pour l'azote pyrrolique et anilinique, l'oxygène furanique, phénolique, oxonique, etc.

Pour les dérivés du système allylique les charges sur les atomes sont déterminées à partir des valeurs calculées précédemment :

cation : $Z_1 = Z_3 = 0{,}5$; $Z_2 = 0$;

radical : $Z_1 = Z_2 = Z_3 = 0$;

anion : $Z_1 = Z_3 = -0{,}5$, $Z_2 = 0$.

Ordre de liaison. Vu la forte densité électronique existant dans l'espace entre les atomes liés d'une molécule, il est nécessaire d'introduire dans la méthode HMO une expression qui la caractériserait. Coulson a proposé à cet effet la grandeur de l'ordre de liaison mobile ou, comme on dit plus couramment aujourd'hui, l'ordre de liaison entre deux atomes μ et ν :

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i}. \tag{8.38}$$

Ces termes apparaissaient en tant que coefficients associés aux intégrales de recouvrement dans la double somme de (8.34) et, par suite

de l'orthogonalité des orbitales atomiques, ils disparaissaient en même temps que ces intégrales. Mais l'expression (8.38) suppose quand même que si le produit $c_{\mu i}c_{\nu i}$ est suffisamment grand (et positif), il existe une probabilité assez élevée de trouver l'électron dans l'i-ième orbitale moléculaire entre les atomes μ et ν.

Le sens attribué à l'ordre de liaison et sa correspondance avec la notion chimique usuelle de degré de liaison sont illustrés par le calcul de la valeur de P_{12} pour l'éthylène. En utilisant les coefficients de l'orbitale moléculaire liante (8.15) de l'éthylène, on a

$$P_{12} = 2\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{2}} = 1.$$

Comme ce n'est que l'ordre de la liaison π, l'ordre de liaison total est obtenu en additionnant à ce premier l'ordre de la liaison σ (que la méthode HMO pose égal à l'unité pour tout type de liaison). L'ordre de liaison total est égal à deux.

Dans l'éthylène l'ordre de la liaison π est le plus grand possible pour tout système. Dans les systèmes délocalisés à plusieurs centres les valeurs de l'ordre de liaison sont moins élevées. Ainsi, pour les dérivés allyliques:

$$\text{cation: } P_{12} = P_{23} = 2\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707;$$

$$P_{13} = 2\frac{1}{2}\frac{1}{2} = \frac{1}{2};$$

$$\text{radical: } P_{12} = P_{23} = 2\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707;$$

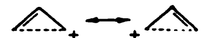
$$P_{13} = 2\frac{1}{2}\frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{2}} = 0;$$

$$\text{anion: } P_{12} = P_{23} = 2\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707;$$

$$P_{13} = 2\frac{1}{2}\frac{1}{2} - 2\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{2}} = -\frac{1}{2}.$$

Les valeurs caractérisant les liaisons existant entre atomes voisins témoignent de la parfaite égalité de celles-là dans le cation, le radical et l'anion. En témoignent également les valeurs des densités électroniques et des charges citées précédemment.

Le calcul ci-dessus présente un autre aspect intéressant. Dans le cation allyle il existe un effet de liaison prononcé entre les atomes terminaux: $P_{13} = 1/2$; par là se manifeste la tendance à former un système cyclopropénylique $(4n + 2)$:



Cet effet est absent dans le radical, alors que dans l'anion l'ordre de liaison est négatif, ce qui correspond à un effet antiliant, le passage au système cyclique antiaromatique de l'anion cyclopropénylique étant désavantageux.

Autre interprétation de q_μ et $P_{\mu\nu}$. On peut lier les notions de densité électronique et d'ordre de liaison à l'énergie moléculaire totale E.

Dans la méthode variationnelle de Ritz l'énergie est définie par l'expression (1.56):

$$E=\frac{\sum\limits_{\mu}\sum\limits_{\nu} c_\mu c_\nu H_{\mu\nu}}{\sum\limits_{\mu}\sum\limits_{\nu} c_\mu c_\nu S_{\mu\nu}}.$$

Dans l'approximation de Hückel pour une orbitale moléculaire normée isolée cette expression s'écrira

$$\varepsilon_i=\sum_{\mu} c_{\mu i}^2\alpha_\mu+\sum_{\mu}\sum_{\nu\neq\mu} c_{\mu i}c_{\nu i}\beta_{\mu\nu}. \tag{8.39}$$

La double sommation n'est faite que sur les atomes voisins.

Dans le cadre de la méthode HMO, où la répulsion entre les électrons appartenant à des OM différentes n'est pas prise en considération (de même que celle entre deux électrons sur une même OM), l'énergie totale est tout simplement la somme des énergies des électrons isolés:

$$E=\sum_{i} n_i\varepsilon_i. \tag{8.40}$$

Compte tenu de (8.39),

$$\begin{aligned} E&=\sum_{\mu}\Big(\sum_{i} n_i c_{\mu i}^2\Big)\alpha_\mu+\sum_{\mu}\sum_{\nu\neq\mu}\Big(\sum_{i} n_i c_{\mu i}c_{\nu i}\Big)\beta_{\mu\nu};\\ E&=\sum_{\mu} q_\mu\alpha_\mu+\sum_{\mu}\sum_{\nu\neq\mu} p_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu}. \end{aligned} \tag{8.41}$$

Examinons maintenant la variation de l'énergie totale en fonction de la valeur de l'intégrale coulombienne α_μ. Dans le premier ordre de la théorie des perturbations

$$\Delta E=\left(\frac{\partial E}{\partial\alpha_\mu}\right)\Delta\alpha_\mu=\left[\left(\frac{dE}{d\alpha_\mu}\right)+\sum_{\nu}\left(\frac{\partial E}{\partial q_\nu}\right)\left(\frac{\partial q_\nu}{\partial\alpha_\mu}\right)\right]\Delta\alpha_\mu. \tag{8.42}$$

L'énergie totale est un minimum, quel que soit le mode de variation des coefficients associés aux orbitales atomiques; or, les densités électroniques étant des fonctions de ces coefficients, tous les termes de la somme dans l'équation (8.42) ne diffèrent pas de

zéro. Il résulte de (8.41) que

$$q_\mu = \frac{\partial E}{\partial \alpha_\mu}; \tag{8.43}$$

$$\Delta E = q_\mu \, \Delta\alpha_\mu. \tag{8.44}$$

On peut démontrer d'une manière similaire que

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\,\frac{\partial E}{\partial \beta_{\mu\nu}}. \tag{8.45}$$

Ainsi, les expressions (8.41), (8.43), (8.45) établissent un rapport entre l'énergie moléculaire et les densités électroniques sur les atomes et les ordres de liaison.

Polarisabilités atome-atome et liaison-liaison. La variation de l'intégrale coulombienne sur un atome μ produira sur la valeur de l'énergie totale l'effet d'une perturbation du deuxième ordre, car la variation de la densité électronique sur l'atome μ aura pour conséquence la redistribution des densités électroniques sur les autres atomes. Le degré de cette redistribution caractérise les valeurs des polarisabilités atome-atome:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\nu} = \pi_{\mu\nu} = \pi_{\nu\mu} = \frac{\partial q_\nu}{\partial \alpha_\mu} = \frac{\partial q_\mu}{\partial \alpha_\nu}. \tag{8.46}$$

Les polarisabilités liaison-liaison sont définies de façon analogue

$$\pi_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial \beta_{\lambda\sigma}} = \frac{1}{2}\,\frac{\partial^2 E}{\partial \beta_{\lambda\sigma}\partial \beta_{\mu\nu}} = \pi_{\lambda\sigma,\mu\nu}. \tag{8.47}$$

Les deux types de polarisabilité (atome-atome et liaison-liaison) peuvent être représentés en fonction des coefficients du développement des orbitales moléculaires selon les orbitales atomiques. En faisant l'hypothèse habituelle que les coefficients associés aux orbitales atomiques sont réels, on obtient les relations

$$\pi_{\mu\nu} = -4 \sum_i^{\text{occ.}} \sum_j^{\text{vac.}} \frac{(c_{\mu i} c_{\nu i})(c_{\mu j} c_{\nu j})}{E_j - E_i} \tag{8.48}$$

Pour l'autopolarisation cette expression devient

$$\pi_{\mu\mu} = -4 \sum_i^{\text{occ.}} \sum_j^{\text{vac.}} \frac{c_{\mu i}^2 c_{\mu j}^2}{E_j - E_i}, \tag{8.49}$$

sa valeur étant donc toujours négative. Dans la méthode HMO, lorsque les énergies des OM (E_j, E_i) sont exprimées en unités β, les polarisabilités atome-atome s'obtiennent en unités $\left(\frac{1}{\beta}\right)$; la valeur de β étant négative, les autopolarisabilités exprimées en ces unités

sont donc toujours positives. Cela se comprend car, d'après (8.46),

$$\Delta q_\mu = \pi_{\mu\mu}\,\Delta\alpha_\mu, \tag{8.50}$$

en d'autres termes, l'augmentation de l'intégrale coulombienne sur l'atome μ doit s'accompagner de l'augmentation de la densité électronique sur cet atome.

8.6. HYDROCARBURES ALTERNANTS ET NON ALTERNANTS

Coulson et Longuet-Higgins ont dégagé deux classes importantes des hydrocarbures conjugués: *hydrocarbures alternants* (HA) et *hydrocarbures non alternants* (HN), dont ils ont étudié les propriétés.

On range parmi les HA les systèmes conjugués ne comportant pas de cycles à nombre impair de termes. Cela permet de subdiviser tous les atomes (orbitales) des HA en deux types: « avec astérisque » et « sans astérisque » de façon que les atomes de types différents alternent obligatoirement. Les HA sont pairs ou impairs suivant les proportions relatives de chaque type d'atomes. Pour les premiers le nombre d'atomes à astérisque est, évidemment, égal à celui d'atomes sans astérisque; pour les seconds il y a un atome sans astérisque de plus.

Tous les annulènes et polyènes pairs appartiennent donc aux HA. Les structures XXVI à XXX sont des exemples de quelques HA et HN:

CH / CH₂ CH₂ — XXVI HA   XXVII HA   ·CH₂ — XXVIII HA   =CH₂ — XXIX HN   XXX HN

La définition des HA est topologique; elle permet d'établir pour ces composés certaines règles et relations intéressantes, liant les niveaux énergétiques, les coefficients de développement et leurs fonctions, telles que la densité électronique, etc. Nous n'en mentionnerons que les plus importantes.

1. Le *théorème de parité* stipule que dans tout HA toutes les orbitales moléculaires se répartissent en paires symétriques par rapport au niveau zéro ($x = 0$), c'est-à-dire, pour chaque OM liante d'énergie $-x_i$ $\left(\text{en unités } \frac{\alpha - E}{\beta}\right)$ il existe une OM antiliante d'énergie x_i. Les conséquences de cette règle sont illustrées par les calculs représentés graphiquement sur les figures 72, 77. Une simple relation existe également entre les coefficients associés aux orbitales atomiques de ces orbitales moléculaires liantes (indice i) et antiliantes

(indice j) : les coefficients des OA correspondant aux atomes à astérisque de l'orbitale moléculaire antiliante ont la même valeur et le même signe que les coefficients de l'orbitale liante associés aux orbitales atomiques des atomes à astérisque ; pour les atomes sans astérisque le signe est inversé :

$$x_i = -x_j; \tag{8.51}$$

$$c^*_{\mu i} = c_{\mu j}; \tag{8.52}$$

$$c_{\nu i} = -c_{\nu j}. \tag{8.53}$$

La validité de cette conclusion peut être confirmée par l'exemple des orbitales moléculaires de l'allyle et du butadiène calculées précédemment.

2. Dans tout HA neutre la densité électronique totale de la molécule (ou du radical) est uniformément partagée entre tous les atomes, c'est-à-dire

$$q_\mu = 1. \tag{8.54}$$

PROBLÈME 8.4. Démontrer le théorème de parité.

PROBLÈME 8.5. Quelles doivent être les restrictions imposées aux HA, pour que les calculs selon Hückel et selon PPP conduisent au même résultat?

Il est possible de justifier l'expression (8.54) pour le cas des orbitales moléculaires du butadiène. Le calcul des q_μ pour le radical allyle confirme également la validité de la formule (8.54).

3. Une méthode simple, permettant un calcul numérique aisé même pour les molécules complexes, a été proposée pour déterminer la distribution de la densité électronique dans les OM non liantes des HA impairs.

Une orbitale moléculaire non liante non dégénérée ne peut former une paire (voir le théorème de parité) ; par conséquent, si l'on veut que la condition (8.53) soit remplie, il faut que les atomes sans astérisque satisfassent à la condition $c_\nu = 0$. Alors, compte tenu de la condition de normalisation de l'orbitale moléculaire, il devient possible de calculer les coefficients associés aux orbitales atomiques de l'orbitale moléculaire non liante.

Considérons à titre d'exemple le calcul pour le radical allyle XXVI et pour le radical benzyle XXVIII, plus complexe :

$$\overset{*}{C}H_2{-}CH{-}\overset{*}{C}H_2$$
$$a \qquad 0 \qquad -a$$

Soit le coefficient associé au premier carbone égal à a, alors pour le troisième carbone il est égal à $-a$. D'après la condition de normalisation des orbitales moléculaires,

$$(a)^2+(-a)^2=2a^2=1, \quad a=\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad -a=-\frac{1}{\sqrt{2}},$$

ce qui est en accord avec (8.19).

Si on désigne le coefficient associé au carbone méthylénique du benzyle par a, les coefficients correspondant aux autres atomes à astérisque vaudront $\frac{a}{2}$. La condition de normalisation permet d'obtenir la valeur de a:

$$a^2+\left(-\frac{a}{2}\right)^2+\left(-\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\right)^2=\frac{7}{4}a^2=1;$$

$$a=2\sqrt{1/7};$$

$$\Psi_{\text{non liant}}=2\sqrt{1/7}\chi_1-\sqrt{1/7}\chi_3+\sqrt{1/7}\chi_5-\sqrt{1/7}\chi_7.$$

Dans le cation et dans l'anion d'un HA l'orbitale moléculaire non liante cède ou acquiert, respectivement, un électron par rapport au radical. Connaissant la forme de cette orbitale, il devient donc possible de calculer la distribution de la densité électronique totale dans l'anion ou le cation. Pour le faire, on prend les valeurs de $q_\mu = 1$ pour chaque atome du radical (formule 8.54) et on en soustrait (cation) ou y ajoute (anion) les valeurs des densités électroniques pour l'OM non liante:

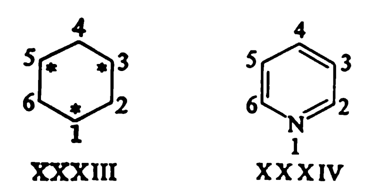
XXXI cation XXXII anion

4. Pour les HA neutres pairs les polarisabilités atome-atome (en unités $1/\beta$) sont négatives, si les atomes appartiennent aux séries différentes et positives, si les atomes concernés font partie d'une même série (avec ou sans astérisque).

Ce théorème sert de démonstration théorique à la règle expérimentale de l'alternance de la polarité des systèmes conjugués, ce qui les distingue des systèmes saturés où la transmission de l'effet électronique du substituant s'affaiblit de façon monotone avec l'éloignement du centre réactionnel.

Les polarisabilités atome-atome calculées pour la molécule de benzène sont consignées dans le *Tableau 34*. Avec ces valeurs on peut calculer la répartition des charges dans la molécule de pyridine d'après la formule (8.50) (dans le premier ordre de la théorie des perturbations). La molécule de pyridine peut être considérée comme résultat de la substitution d'une méthine par l'azote sp^2 isoélectro-

nique. Dans ce cas la quantité $\Delta\alpha$ vaut 0,5β (*Tableau 34*):



D'une part on constate une très bonne correspondance entre les calculs approché et précis. D'autre part, l'alternance obtenue des densités électroniques sur les atomes de pyridine explique bien ses propriétés chimiques: substitution nucléophile (amination, hydroxylation...) en positions 2, 4 du noyau et substitution électrophile (sulfonation) en position 3.

Tableau 34

Polarisabilités atome-atome du benzène et densités électroniques sur les atomes de la molécule de pyridine (h =0,5)

Polarisabilités atome-atome du benzène, 1/β	Numéro de l'atome dans la pyridine XXXIV	Densité électronique sur les atomes de pyridine	
		calculée selon (8.50)	obtenue par calcul direct
$\pi_{11}=0{,}398$	1	1,199	1,195
$\pi_{12}=-0{,}157$	2	0,921	0,923
$\pi_{13}=0{,}009$	3	1,005	1,005
$\pi_{14}=-0{,}102$	4	0,961	0,950

8.7. ÉNERGIE DE RÉSONANCE

Il est nécessaire d'avoir une caractéristique quantitative définissant, dans le cadre de la méthode, la stabilité des composés conjugués. On utilise à ce titre l'*énergie de délocalisation* (notée DE) qui est aussi souvent appelée *énergie de résonance.*

On appelle énergie de délocalisation la différence entre l'énergie électronique π totale d'une molécule et les énergies des doubles liaisons isolées entrant dans la composition de cette molécule. Cette différence caractérise le gain d'énergie (stabilisation de la molécule) dû à la délocalisation des électrons π:

$$DE = E - nE_{C=C}. \qquad (8.55)$$

Pour le benzène

$E = \alpha + 8\beta$; $E = 3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta$; $\mathrm{DE} = 2\beta$.

Pour le cyclobutadiène

$E = 4\alpha + 4\beta$; $E = 2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$; $\mathrm{DE} = 0$.

Pour le butadiène

$E = 4\alpha + 4{,}472\beta$; $E = 2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$;

$$\mathrm{DE} = 0{,}472\,\beta.$$

Les valeurs théoriques de DE peuvent être confrontées aux valeurs expérimentales de l'énergie de résonance. Le procédé le plus général de leur calcul consiste à confronter les chaleurs d'atomisation (énergie nécessaire pour réduire la molécule en atomes isolés), ces chaleurs étant obtenues dans les expériences sur les chaleurs de combustion à partir des valeurs moyennes des énergies de liaison selon le schéma additif.

Il faut souligner que l'énergie de résonance expérimentale reflète la différence d'énergie de tous les électrons, des couches σ comme des couches π. Le fait que l'on peut la comparer aux valeurs de DE dans la méthode de Hückel qui ne tient compte que des électrons π s'explique par ce que les interactions non additives (délocalisation) sont justement caractéristiques des électrons d'orbitales π.

Dans le *Tableau 35* les valeurs de DE sont confrontées aux énergies de résonance expérimentales.

Un tel procédé d'estimation conduit en moyenne à $\beta \approx \approx -20$ kcal/mol. Cette quantité est dite valeur thermochimique de β.

On peut également utiliser la notion d'énergie de délocalisation dans le cas des molécules à hétéroatomes. Ainsi, pour l'aminopyridine

NH_2 :NH_2

$$\mathrm{DE} = E - 2E_{\mathrm{C=C}} - E_{\mathrm{C=N}} - E_{\ddot{\mathrm{N}}}. \quad (8.56)$$

L'énergie de délocalisation déterminée selon (8.55) et les relations de type (8.56) présente un assez grave défaut : dans le cadre de la technique HMO DE croît toujours avec la taille du système π. Ce-

Tableau 35

Evaluation de l'intégrale de résonance selon les valeurs des énergies de résonance et de délocalisation pour quelques hydrocarbures condensés

Composé	Energie de résonance expérimentale *)		DE, β	−β	
	kcal/mol	kJ/mol		kcal/mol	kJ/mol
Benzène	36	151	2,00	18	75
Diphényle	70 à 80	293 à 335	4,38	~ 17	71
Naphtalène	75 à 80	313 à 334	3,68	~ 21	88
Anthracène	105 à 116	439 à 487	5,31	~ 20	84
Phénanthrène	110 à 125	461 à 525	5,45	~ 21	88
Chrysène	112 à 117	470 à 490	7,19	~ 20	84
Pyrène	108 à 110	452 à 461	6,51	~ 17	71

*) On a indiqué une certaine gamme de valeurs compte tenu des différents procédés d'estimation des énergies de liaison et des autres incertitudes expérimentales.

pendant, les données expérimentales ne confirment pas toujours ce résultat. Telle la loi bien connue dans la chimie des polyacènes: l'annélation linéaire des cycles benzéniques s'accompagne d'une baisse de la stabilité au fur et à mesure que les noyaux de benzène s'accumulent. Si le benzène est thermodynamiquement très stable et inerte vis-à-vis des réactions d'addition, le pentacène est, en revanche, extrêmement réactif. Comme le montre le *Tableau 35*, ce résultat est inexplicable sur la base des variations des valeurs de DE. En outre, certains HN, pour lesquels la méthode HMO prédit des énergies de délocalisation élevées: fulvène, fulvalène, pentalène sont à ce point instables et réactifs que les deux derniers n'ont même pas été isolés.

Mais on arrive quand même à obtenir une bonne concordance de toutes ces données avec le schéma général basé sur l'utilisation des énergies de délocalisation, si on donne à DE une autre définition. C'est Breslow qui a proposé de remplacer les sommes des doubles liaisons isolées en tant que structure de référence pour un système cyclique conjugué par un polyène non cyclique comportant le même nombre d'électrons π et de leurs orbitales. De cette manière, l'hexatriène et le butadiène peuvent servir de structures de comparaison pour, respectivement, le benzène et le cyclobutadiène. L'énergie de délocalisation du benzène est alors une quantité positive, témoignant de sa stabilité ou, en termes chimiques, de son aromaticité, alors que DE du cyclobutadiène est négative: le cyclobutadiène est

déstabilisé par rapport au butadiène:

$E = 6\alpha + 8\beta$ $E = 6\alpha + 6{,}988\beta$ $E = 4\alpha + 4\beta$ $E = 4\alpha + 4{,}472\beta$
DE $= 1{,}012\beta$ DE $= -0{,}472\beta$

Les valeurs théoriques de l'énergie de délocalisation seront considérées de plus près et avec plus de précision dans le chapitre 9.

8.8. CORRÉLATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSÉS CONJUGUÉS

La méthode de Hückel s'avère le mieux appropriée là où il s'agit de comparaisons qualitatives. Elle ne peut prétendre d'une façon générale à une reproduction précise de telles ou telles propriétés ou caractéristiques d'une molécule. Néanmoins, elle est très utile si on n'a besoin que soit d'une appréciation très approximative, soit d'une série de composés disposés dans l'ordre d'accroissement ou de diminution d'une grandeur physique sans que l'on détermine sa valeur absolue.

En examinant les propriétés physiques des molécules il est plus pratique de les subdiviser en deux types essentiels: 1) propriétés qui dépendent de l'énergie totale ou des énergies d'orbitales isolées; 2) propriétés conditionnées par la forme de la fonction d'onde de toute la molécule ou de ses orbitales isolées. Les premières sont définies par les valeurs propres de l'équation séculaire (7.36), les secondes par les vecteurs propres, c'est-à-dire, par les valeurs des coefficients associés aux orbitales atomiques $c_{\mu i}$. Cette division est certainement bien conditionnelle, car les grandeurs ε_i et $c_{\mu i}$ sont liées entre elles:

$$\varepsilon_i = \sum_{\mu} c_{\mu i}^2 \alpha_\mu + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} c_{\mu i} c_{\nu i} \beta_{\mu\nu}. \qquad (8.57)$$

8.8.1. Propriétés dépendant des caractéristiques énergétiques

Potentiels d'ionisation et affinité électronique. Les définitions du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique, importantes caractéristiques des niveaux énergétiques atomiques et moléculaires, ont été données dans le paragraphe 3.5.2.

La représentation schématique de l'ionisation de l'électron et de sa capture dans le cadre de l'approximation π (c'est-à-dire, en fai-

sant ici l'hypothèse que ces processus ont lieu sur les orbitales moléculaires de type π) est donnée sur la figure 80.

Le potentiel d'ionisation est calculé comme différence d'énergie entre l'ion positif et la molécule neutre ; dans l'approximation de la méthode HMO il est tout simplement égal à l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) :

$$E^{+}_{\text{ion}} - E = \varepsilon_{\text{HOMO}}. \tag{8.58}$$

Les grandeurs déduites de l'équation (8.58) sont dites *potentiels d'ionisation verticaux*. Ils n'impliquent pas la réorganisation de la configuration nucléaire et électronique de la molécule après le détachement de l'électron. Par conséquent, la distribution des niveaux

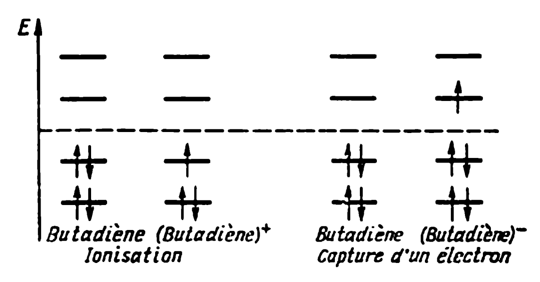


Fig. 80. Remplissage des niveaux moléculaires dans le butadiène (molécule neutre, cation et anion).

énergétiques dans l'ion n'est plus décrite par le schéma de la figure 80.

On comprend que l'équation (8.58) n'est plus satisfaite dans ce cas et l'on est obligé de faire un nouveau calcul pour trouver la valeur de E^{+}_{ion}. Les potentiels d'ionisation calculés de cette façon sont dits *adiabatiques* et correspondent aux valeurs expérimentales obtenues, le plus souvent, par la technique de photo-ionisation ou à partir des spectres photo-électroniques (voir la figure 36).

L'évaluation des potentiels adiabatiques ne paraît pas très opportune dans le cadre de la méthode HMO ; il suffit d'essayer d'estimer leurs valeurs relatives. Comme il découle de la figure 81, il y a, effectivement, une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales pour les potentiels d'ionisation des hydrocarbures et les énergies des orbitales moléculaires occupées les plus hautes de la méthode HMO. Une corrélation semblable peut être également obtenue pour une série de systèmes hétéroatomiques, mais, dans ce cas, il faut encore s'assurer que l'électron a été détaché d'une orbitale de type π et non de l'orbitale d'une paire électronique non partagée n'entrant pas dans le système π.

La méthode HMO prédit, suivant (8.58), la nullité des potentiels d'ionisation des radicaux et des anions des HA impairs, ce qui, certainement, ne répond pas à la réalité. Ainsi, pour le radical allyle

$I = 8{,}15$ eV. Les évaluations des énergies de l'affinité électronique selon la méthode HMO sont également mauvaises. Comme il suit de la figure 80, l'affinité électronique A doit être égale à l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante et, pour un HA, les grandeurs I et A doivent être égales en valeur, tout en étant de signes

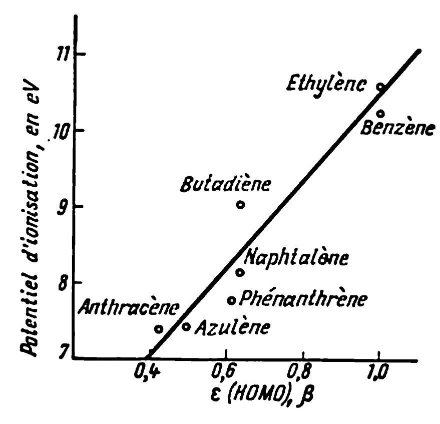


Fig. 81. Corrélation entre le potentiel d'ionisation et l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) dans les hydrocarbures insaturés.

Fig. 82. Corrélation entre l'affinité électronique et l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante (BOMV) dans les hydrocarbures insaturés.

opposés. Mais en réalité l'affinité électronique est positive pour la plupart des systèmes conjugués et les valeurs absolues de A et de I sont bien différentes.

Il n'en reste pas moins que plus basse est la première orbitale moléculaire vacante, plus grande est l'affinité électronique. La figure 82 présente les corrélations entre les valeurs expérimentales de l'affinité électronique (obtenues principalement par la technique de capture électronique) et les énergies des OM vides les plus basses.

Vu ces corrélations approchées, il est possible de faire corréler la réactivité oxydante des systèmes conjugués avec les énergies des dernières OM occupées et leur réactivité réductrice avec celles des premières OM vacantes.

Spectres électroniques d'absorption. Dans le cadre de la méthode de Hückel l'énergie de l'excitation électronique, responsable de l'apparition des bandes d'absorption, est confrontée à la différence d'énergie entre deux orbitales moléculaires participant à la transition électronique :

$$\Delta E = h\nu = E_{m\to m+n} = \varepsilon_n - \varepsilon_m. \qquad (8.59)$$

La figure 83 donne une illustration schématique des transitions électroniques π-π^* possibles dans la molécule de butadiène. On y a montré les configurations électroniques des différents états excités résultant du saut d'un électron depuis une OM occupée dans l'état fondamental sur une orbitale excitée : normalement, dans les spectres électroniques des composés organiques seules les transitions monoélectroniques sont suffisamment intenses.

Dans le spectre UV du butadiène on ne remarque qu'une seule transition électronique avec la moindre valeur de ΔE. Les énergies

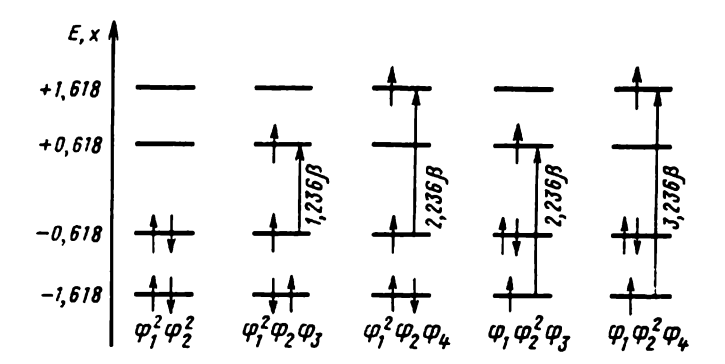


Fig. 83. Schéma des transitions électroniques π-π^* possibles dans la molécule de butadiène.

nécessaires pour l'excitation donnant les autres configurations électroniques montrées sur la figure 83 sont supérieures à l'énergie des liaisons intramoléculaires et l'irradiation UV dure correspondante détruit la molécule.

Le fait de ne pas tenir compte de la répulsion électronique et l'impossibilité de distinguer les états excités de différentes multiplicités limitent le domaine d'application de la méthode HMO aux seules corrélations approximatives entre les bandes expérimentales

Tableau 36

Spectres électroniques d'absorption des polyènes H(CH=CH)$_n$H

n	λ_{max}, nm	ΔE, eV	$\varepsilon_{m+1} - \varepsilon_m$, β
1	162,5	7,63	2,00
2	217,0	5,71	1,24
3	251,0	4,94	0,89
4	304,0	4,08	0,70

des transitions électroniques et les différences d'énergies des OM.

Dans le *Tableau 36* les différences d'énergie entre les premières OM vides et les dernières OM occupées des polyènes linéaires sont confrontées aux longueurs d'onde expérimentales et aux énergies de transition correspondantes dans les bandes d'absorption du domaine d'ondes longues.

La valeur de l'intégrale de résonance β calculée à partir des données présentées est de $-2{,}62$ eV. Des valeurs voisines s'obtiennent pour d'autres composés sur la base de corrélations semblables. Ainsi, la valeur trouvée par ce procédé pour les hydrocarbures benzoïdes est de $-2{,}36$ eV. Ces valeurs (dites spectroscopiques) dépassent de loin la valeur thermochimique de β.

L'étude des spectres électroniques s'avère beaucoup plus efficace, lorsqu'on utilise la méthode SCF MO (voir les chapitres 9 et 12).

8.8.2. Propriétés dépendant de la forme de la fonction d'onde

Si les caractéristiques énergétiques des molécules sont, en somme, assez mal reproduites par la méthode HMO, cette dernière fournit de bien meilleurs résultats en ce qui concerne les propriétés déterminées par la forme des orbitales moléculaires isolées ou prises au total.

Longueurs de liaison. Bien que les valeurs des intégrales de résonance correspondant aux différentes liaisons soient usuellement posées égales dans les calculs relatifs aux hydrocarbures conjugués, les ordres de liaison varient suivant les liaisons. Et, comme on peut d'ailleurs s'y attendre d'après les considérations d'ordre général, plus l'ordre de liaison calculé est élevé, plus la liaison est courte (*Tableau 37*). Coulson *) et Golebiewski ont proposé une relation linéaire ordre — longueur de liaison du type

$$R_{\mu\nu} = A - BP_{\mu\nu} \tag{8.60}$$

et ont déterminé les valeurs de A et B pour les hydrocarbures

$$R_{\mu\nu} = 1{,}517 - 0{,}18P_{\mu\nu}. \tag{8.61}$$

Il a été également démontré que les équations de ce type sont suffisamment précises dans le cas des composés à hétéroatomes. Les relations de type (8.60) donnent les meilleurs résultats, lorsqu'elles sont utilisées dans le cadre de la méthode SCF MO (chapitre 9).

Spectres RPE et distribution de la densité de spin dans les molécules conjuguées. Le signal de la résonance paramagnétique

---

*) Coulson C. (1910-1973): mathématicien anglais, docteur en théologie. Largement connu par ses travaux relatifs à la théorie de la liaison chimique.

Tableau 37

Ordres de liaison et longueurs de liaison expérimentales

Hydrocarbure	Liaison μν	$p_{\mu\nu}$	Longueurs de liaison, Å	
			expérimentales	calculées
Graphite	*)	0,525	1,421	1,422
Benzène	*)	0,667	1,397	1,397
Ethylène	*)	1,000	1,336	1,337
	1—2	0,894	1,342	1,356
	2—3	0,447	1,463	1,437
	1—2	0,725	1,368	1,386
	2—3	0,603	1,414	1,408
	1—9	0,555	1,422	1,417
	9—10	0,518	1,419	1,424

*) Toutes les liaisons sont équivalentes.

électronique apparaît dans les molécules en présence d'un ou de plusieurs électrons non appariés; il résulte de la séparation Zeeman des états de spin de l'électron dans un champ magnétique similaire à celui examiné précédemment (chapitre 3) pour les atomes. S'il n'y a qu'un seul électron non apparié, le spin total est égal à 1/2, ce qui correspond à l'état doublet, c'est-à-dire, au radical. Le paramagnétisme des radicaux est presque exclusivement dû au spin de l'électron non apparié qui occupe toujours la plus haute OM occupée.

La figure 84 montre l'origine du spectre RPE pour un radical qui renferme un atome à noyau magnétique avec le spin $I = 1/2$ (par exemple, l'hydrogène).

Lorsque le champ magnétique est appliqué, la dégénérescence des états de spin est levée et les niveaux correspondant à deux valeurs de m_s éclatent. Selon (3.103)

$$\Delta E = h\nu = gM_I B\beta_M. \tag{8.62}$$

Par variation du champ magnétique B à une fréquence donnée, on obtient la condition de la résonance (8.62) et l'absorption, liée à cette résonance, de la radiation à micro-ondes. Les valeurs de ΔE dans les spectres RPE, extrêmement sensibles, sont de l'ordre de 10^{-3} kcal/mol.

Dans le cas considéré le signal de RPE se manifestera sous forme non pas d'une seule, mais de deux raies d'absorption, ce qui est le résultat de l'interaction du spin électronique avec le spin du noyau magnétique (proton). Parmi les noyaux magnétiques que l'on trouve dans les molécules organiques figurent H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P (spin 1/2) et autres, tandis que les noyaux ^{12}C, ^{16}O ne le sont pas.

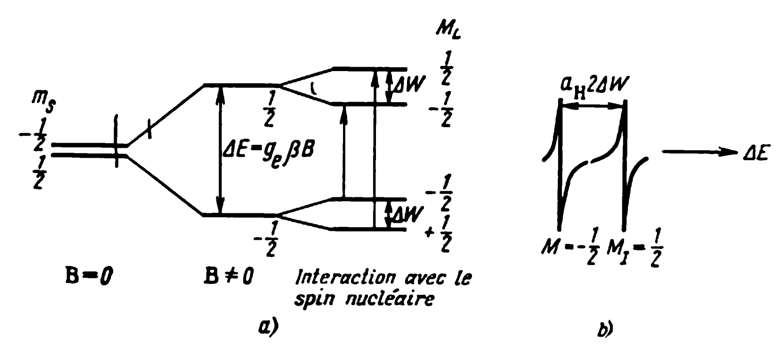


Fig. 84. L'origine du spectre de RPE (*a*) et le signal de RPE (*b*) (dérivée de l'intensité d'absorption suivant *B*) dans un radical à un atome possédant le moment magnétique nucléaire $I = 1/2$.

L'interaction avec les spins nucléaires conduit à une nouvelle séparation des niveaux énergétiques, les états qui présentent les spins électronique et nucléaire de signes opposés possédant la moindre énergie. La règle de sélection

$$\Delta m_s = \pm 1 \tag{8.63}$$

limite le nombre de transitions à deux raies; la distance séparant ces raies est dite *constante de couplage hyperfin* (d'interaction superfine). Elle est exprimée en unités d'intensité du champ magnétique (Gs). La constante de couplage hyperfin est liée à la densité de spin par une relation de proportionnalité (relation de MacConnell). Pour le proton

$$a_H = Q\rho_\pi, \tag{8.64}$$

où Q pour les liaisons C_{sp^2}—H est usuellement posée égale à 23 Gs *) et ρ_π dans le formalisme HMO correspond à la densité électronique d'un électron non apparié sur la dernière OM occupée d'un carbone μ, soit $c_{\mu k}^2$. La relation (8.64) permet de lier les valeurs des constantes de couplage hyperfin déterminées expérimentalement aux valeurs de la densité de spin, calculées par voie théorique: $\rho_{\pi\mu} = c_{\mu k}^2$ et c'est ce fait qui la rend particulièrement importante.

*) En général, les constantes de couplage hyperfin et Q sont, selon la théorie, de signe négatif.

Considérons le calcul des constantes de couplage hyperfin des protons pour l'anion-radical naphtalène (HA), aisément formé soit par réduction électrochimique, soit par réduction à l'aide de métaux alcalins. La figure 85 montre le peuplement des orbitales moléculaires dans l'anion-radical, le cation-radical et la molécule neutre de naphtalène.

Les équations (8.65), (8.66) caractérisent la forme de la dernière OM occupée et de la première OM vide de la molécule neutre de naphtalène:

$$\Psi_5 = 0{,}425\chi_1 + 0{,}263\chi_2 - 0{,}263\chi_3 - 0{,}425\chi_4 + 0{,}425\chi_5 + 0{,}263\chi_6 - 0{,}263\chi_7 - 0{,}425\chi_8; \quad (8.65)$$

$$\Psi_6 = 0{,}425\chi_1 - 0{,}263\chi_2 - 0{,}263\chi_3 + 0{,}425\chi_4 - 0{,}425\chi_5 + 0{,}263\chi_6 + 0{,}263\chi_7 - 0{,}425\chi_8. \quad (8.66)$$

Dans l'approximation de la méthode HMO les orbitales moléculaires de l'ion ont la même forme que dans le cas de la molécule neutre.

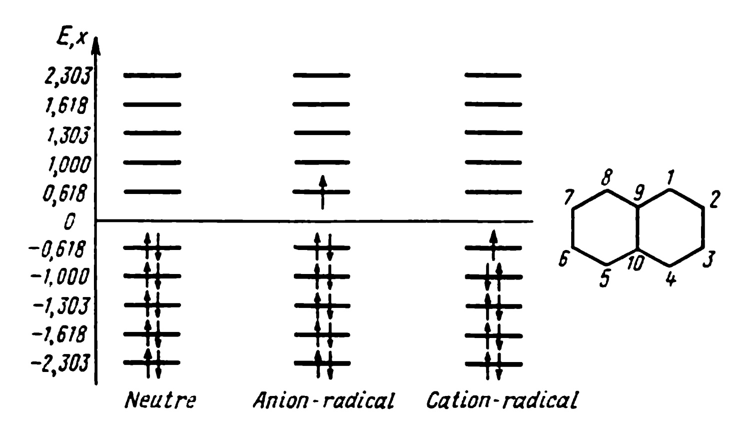


Fig. 85. Population des OM dans la molécule neutre, l'anion-radical et le cation-radical de naphtalène.

Nous pouvons donc utiliser l'orbitale Ψ_6 pour calculer les densités de spin dans l'anion-radical, d'où il vient

$$\begin{aligned} \rho_1 = \rho_4 = \rho_5 = \rho_8 &= (0{,}425)^2 = 0{,}181; \\ \rho_2 = \rho_3 = \rho_6 = \rho_7 &= (0{,}263)^2 = 0{,}069. \end{aligned} \quad (8.67)$$

Par conséquent, pour deux types différents de protons dans l'anion-radical (sur les carbones correspondants)

$$a_{\mathrm{H_I}} = 23 \cdot 0{,}181 = 4{,}16 \text{ Gs};$$

$$a_{\mathrm{H_{II}}} = 23 \cdot 0{,}069 = 1{,}59 \text{ Gs}.$$

On tire les valeurs expérimentales de l'étude du spectre composé de 25 raies. En effet, quatre protons équivalents du type H_I fournissent cinq raies (le nombre de raies pour n paires équivalentes est égal à $n + 1$), dont chacune se décompose avec la moindre constante de couplage hyperfin en cinq raies lors de l'interaction avec quatre protons H_{II}. L'étude du spectre donne

$$a_{H_I} = 4{,}90\,\mathrm{Gs} \quad \text{et} \quad a_{H_{II}} = 1{,}83\,\mathrm{Gs}. \tag{8.68}$$

Le naphtalène étant un système alternant, les coefficients associés aux orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires paires seront égaux entre eux en valeur absolue, comme c'est stipulé par le théorème de parité [voir les formules (8.65), (8.66)]. Cela veut dire que les densités de l'électron non apparié, égales au carré des coefficients des orbitales atomiques dans la dernière OM occupée et la première OM vide sont les mêmes dans l'anion et le cation-radical. Cette déduction théorique importante est bien confirmée par les données expérimentales. Bien que le cation-radical de naphtalène soit inconnu, les données présentées dans le *Tableau 38* pour d'autres HA constituent une validité probante du résultat théorique.

A l'examen des données rassemblées dans le *Tableau 38* il apparaît que la méthode HMO sous-estime quelque peu les densités de spin calculées par rapport aux valeurs expérimentales. Une des raisons de cet état des choses consiste en ce que la technique HMO dans sa variante la plus simple ne peut tenir compte que des densités de spin positives: cela découle de leur définition même. Pourtant, l'expérience, ainsi qu'une théorie plus stricte, signalent l'existence de densités de spin négatives.

Effectivement, selon sa définition stricte la densité de spin est la différence des densités des électrons à $m_s = 1/2$ (spin α) et à $m_s = -1/2$ (spin β). Lorsque la dernière valeur est plus élevée, on a affaire à des densités de spin négatives. Puisque

$$\sum_{\mu} \rho_{\mu}^{\pi} = 1, \tag{8.69}$$

l'apparition des densités de spin négatives doit être compensée par l'augmentation des densités positives.

McLachlan a démontré qu'un calcul plus rigoureux permettant, dans le cadre de la méthode HMO, d'obtenir également des densités de spin négatives, pouvait être effectué d'après la formule

$$\rho_{\mu}^{\pi} = c_{\mu k}^2 + \lambda \sum_{\mu} \pi_{\mu\nu} c_{\mu k}^2; \tag{8.70}$$

$c_{\mu k}$ étant le coefficient associé à l'orbitale atomique du μ-ième atome dans la k-ième orbitale moléculaire de l'électron non apparié; $\pi_{\mu\nu}$ polarisabilités atome-atome calculées selon (8.48); λ paramètre empirique, posé généralement égal à 1.

Tableau 38

Constantes de couplage hyperfin expérimentales et calculées pour les ions-radicaux d'hydrocarbures alternants

Ion-radical			Valeur expérimentale		$c^2_{\mu k}$	a_H selon (8.64)
Structure	Nom	μ	anion-radical	cation-radical		
1, 2	Butadiène	1	7,62	—	0,362	8.37
		2	2,79		0,138	3.17
	Benzène	1	3,75	—	0,167	3.84
1, 2, 9	Anthracène	1	2,74	3,06	0,097	2,29
		2	1,51	1.38	0,048	1.14
		9	5,34	6,53	0,193	4,44
1, 2, 5	Tétracène	1	1,55	1.69	0,056	1,29
		2	1,15	1,03	0,034	0.78
		5	4,25	5.06	0,147	3.38
3, 2, 1	Pérylène	1	3,08	3,10	0,083	1,83
		2	0,46	0,46	0,013	0,30
		3	3,53	4,10	0,108	2.48

Les densités de spin négatives apparaissent de préférence sur les atomes, pour lesquels la simple méthode HMO prévoit une valeur très petite, voire nulle, de la densité de spin. L'importance fondamentale des résultats obtenus par la spectroscopie de RPE se manifeste dans le fait que la confrontation de ces données aux résultats théoriquement attendus confirme la validité des notions d'orbitales moléculaires (du moins en ce qui concerne les OM de l'électron non apparié) et montre que leur forme présumée est proche de la réalité.

8.9. APPLICATION DE LA MÉTHODE HMO À LA DESCRIPTION DE LA RÉACTIVITÉ DES MOLÉCULES CONJUGUÉES

Nous l'avons déjà dit, la description de la réactivité des molécules est en principe un problème encore plus compliqué que le calcul des propriétés physiques. Or, le calcul théorique des positions d'équilibre et de la cinétique de la réaction présente, pour la chimie, le meilleur parti qu'elle puisse tirer de la mécanique quantique des molécules.

8.9.1. Restrictions générales

En vertu des lois de la thermodynamique et de la théorie des états transitoires, les constantes d'équilibre K et les constantes de vitesse de réaction k sont liées aux énergies libres d'équilibre et d'activation par les relations

$$K = e^{-\Delta G^0/RT}; \tag{8.71}$$

$$k = \frac{k_B T \varkappa}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT}, \tag{8.72}$$

où $\varkappa$ est le coefficient de transmission qui caractérise la probabilité de la réaction au moment où l'état transitoire est atteint ; usuellement on le pose égal à 1. Les énergies libres d'équilibre et d'activation sont liées à l'enthalpie (chaleur) et à l'entropie d'équilibre et d'activation *):

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S. \tag{8.73}$$

L'évaluation théorique de la variation de l'entropie lors du passage des réactifs aux produits d'équilibre ou à l'état transitoire, quoique possible en principe, exige un calcul précis de caractéristiques comme fréquence de vibrations normales, moments d'inertie, etc., ce qui la rend difficilement réalisable pour un système assez complexe. Les possibilités du calcul quantique sont donc limitées à celui des valeurs de ΔH. Le calcul des constantes absolues de vitesse

*) Les symboles de l'équilibre et de l'activation ont été omis vu le caractère général de la relation (8.73).

et d'équilibre d'après (8.71), (8.72) est pratiquement impossible pour la même raison.

Cependant, calculer les constantes relatives d'équilibre et de vitesse pour une série de composés de structure voisine serait d'une utilité exceptionnelle pour la chimie pratique. S'il est possible de prédire qu'un composé A réagit avec X plus vite que B, et B plus vite que C ou que le réactif Y attaque de préférence la position *para* du benzène substitué et non *méta* ou *ortho*, une telle information sera d'une importance capitale.

Si, dans la série de réactions considérée, les termes entropiques ΔS étaient constants, le problème se ramènerait au calcul des enthalpies de réactions et d'activation, pratiquement indiscernables des énergies internes:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT, \tag{8.74}$$

où Δn est la variation du nombre des molécules avec le passage à l'état transitoire ou à l'équilibre.

Les grandeurs ΔE sont calculables dans le cadre de telle ou telle approximation en tant que différence des énergies totales des réactifs et des produits: ainsi on étudie l'équilibre d'un système. L'étude de la cinétique d'une réaction suppose, évidemment, le calcul de la différence des énergies totales des réactifs et de l'état transitoire.

Mais on ne connaît qu'un nombre restreint de séries de réactions où les valeurs de ΔS seraient suffisamment constantes pour chacune des réactions. Par contre, pour la plupart des réactions en solution ces valeurs qui sont principalement fonction de la solvatation, varient d'une réaction à l'autre. Dans ces solutions on constate l'effet de la *règle de compensation*, selon laquelle dans une série de réactions on observe la relation linéaire entre les grandeurs ΔH et ΔS, l'augmentation de ΔS entraînant l'augmentation de ΔH et vice versa. De telles séries de réactions sont dites *isocinétiques* et *isoéquilibrées*. Dans ces séries, malgré les complications dues au solvant, les énergies libres (mais non les enthalpies!) de réaction doivent corréler avec la série calculée des valeurs de ΔE.

8.9.2. Approximations de la molécule isolée et de la molécule réagissante

La méthode de Hückel, basée sur la séparation σ, π et négligeant la répulsion électronique ne permet pas de construire la surface d'énergie potentielle d'une réaction, car il est impossible de décrire les résultats du mouvement réciproque des réactifs et des processus de rupture-formation des liaisons σ sans recourir à des approximations supplémentaires. On se limite donc ici à une représentation approximative de la voie réactionnelle à énergie minimale.

Imaginons-nous une réaction d'un système conjugué, dont la réalisation exige qu'il y ait passage de l'état A à l'état B suivant la coordonnée réactionnelle AB (fig. 86). Si la réaction est assez lente, exigeant une énergie d'activation élevée (réaction I), son état transitoire est, dans le cas général, sensiblement éloigné de l'état initial A. L'état transitoire X s'écarte ainsi des réactifs initiaux A aussi bien que des produits B. Pour calculer la grandeur

$$\Delta E = E_{X_I} - E_A \qquad (8.75)$$

pour la réaction A → B, il est nécessaire de se représenter la structure de X.

Supposons maintenant que cette même réaction suit la même voie (la même coordonnée réactionnelle), mais très rapidement, ce qui correspond à une faible énergie d'activation (courbe II). Moins l'énergie d'activation est élevée, moins l'état transitoire X est éloigné de l'état initial A; d'autant plus courte est la distance parcourue le long de la coordonnée réactionnelle jusqu'à l'état transitoire X_{II}, dont la structure est d'autant plus voisine de celle de A.

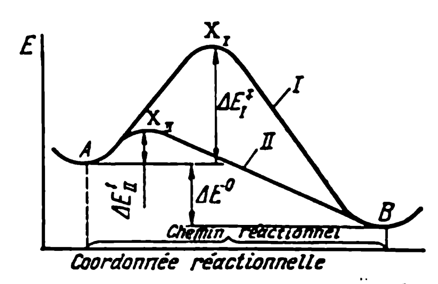


Fig. 86. Courbes d'énergie potentielle de la réaction A → B:
I et *II*: respectivement, réactions avec une énergie d'activation élevée et faible; $\Delta E^{\neq}$: énergie d'activation; ΔE^0: différence d'énergie entre A et B.

Ce simple raisonnement, illustré par la figure 86, n'est autre chose qu'une des conséquences du principe de Bell, Evans, Polanyi, connue dans la théorie de la réactivité comme la *règle de Hammond*: *la structure électronique de l'état transitoire des réactions à cours rapide est proche de la structure des réactifs initiaux.* Il en découle que la connaissance de la distribution électronique (par exemple, des densités électroniques sur les atomes) dans la molécule isolée initiale A devrait permettre de prévoir les propriétés de l'état transitoire.

Le procédé de l'analyse de la réactivité basé sur l'étude des particularités de la distribution électronique dans le composé initial a reçu le nom d'*approximation de la molécule isolée* ou *approximation statique.* Le traitement prévoyant l'estimation de l'énergie associée à l'état transitoire de la réaction est appelé *approximation de la molécule réagissante* ou *approximation de localisation.* Chacune de ces approximations comporte des caractéristiques de la distribution électronique et de l'énergie qui sont en corrélation avec les données expérimentales relatives à la réactivité. Ces caractéristiques sont dites *indices de réactivité.*

Pour les composés conjugués aromatiques et hétérocycliques les réactions les plus importantes sont celles de substitution (électrophile, nucléophile et radicalaire) et d'addition. Examinons les indices de réactivité utilisés pour décrire chacun de ces types réactionnels.

8.9.3. Substitution électrophile

Le traitement théorique de la substitution électrophile est le plus souvent requis en vue de prévoir ou d'expliquer la direction préférentielle de la substitution : il s'agit de déterminer, laquelle des positions d'un noyau aromatique ou hétérocyclique est la plus active vis-à-vis de l'agent électrophile.

Approximation de la molécule isolée. L'hypothèse s'impose que les réactions de substitution électrophile (nitration, sulfonation, halogénation ionique, deutération ...) s'attaqueront de préférence aux sites présentant la plus forte concentration en densité électronique et, par conséquent, la plus grande charge négative. En effet, à l'approche d'une particule électrophile, du cation nitronium, par exemple, les électrons π du système conjugué se déplacent en direction de l'atome attaqué μ, car cet atome acquiert une charge positive partielle. Ce résultat correspond à une augmentation (en valeur absolue) de l'intégrale coulombienne de l'atome μ ($\Delta\alpha_\mu < 0$). On peut représenter la variation de la part énergétique revenant aux électrons π dans la molécule attaquée au niveau de cet état transitoire précoce, lorsque l'électrophile n'est pas étroitement lié au substrat et que les variations des intégrales de résonance, ainsi que la liaison substrat-électrophile sont encore peu importantes, par un développement selon les puissances de $\Delta\alpha_\mu$:

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial \alpha_\mu} \Delta\alpha_\mu + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu^2} (\Delta\alpha_\mu)^2 + \dots \qquad (8.76)$$

En tenant compte des relations (8.43), (8.46), on obtient

$$\Delta E = q_\mu \Delta\alpha_\mu + \frac{1}{2} \pi_{\mu\mu} (\Delta\alpha_{\mu\mu})^2 + \dots \qquad (8.77)$$

Le premier terme du développement (8.77) en est le principal. Par conséquent, plus q_μ est grand, plus le système π de l'état transitoire précoce est stabilisé et moins l'énergie d'activation est élevée. Cette conclusion est confirmée par les données expérimentales bien connues : les réactions de substitution électrophile manifestent une préférence marquée pour les positions *ortho* et *para* du noyau dans le phénol, la position *méta* dans le benzaldéhyde, la position 1 du cycle pentagonal de l'azulène, la position 3 de l'hétérocycle de l'indol. La répartition des charges électroniques dans les molécules énumérées est montrée sur les diagrammes moléculaires (paramètres

de Streitwieser) :

PROBLÈME 8.6. En vous servant de la théorie des perturbations, expliquez les règles d'orientation pour les substituants de premier et second ordre.

Pour chaque type de réaction : nitration, halogénation, deutération, le champ formé par la particule électrophile attaquante et, comme résultat, les valeurs de $\Delta\alpha_\mu$ sont différents. Il est difficile de comparer entre elles les grandeurs ΔE pour les différents types de réactions et on se limite usuellement à établir les corrélations permettant d'étudier l'activité de molécules isolées et de quelques centres intramoléculaires pour un même type de réaction.

Dans le cas des HA les densités électroniques de tous les atomes sont égales à 1 et les premiers termes dans l'expression (8.77) sont identiques pour tout atome μ. Les différences de réactivité sont alors déterminées par les termes comportant les autopolarisabilités $\pi_{\mu\mu}$. Les autopolarisabilités, exprimées en unités $1/\beta$, étant toujours négatives, les valeurs de ΔE seront le moins élevées (le plus élevées en valeur absolue) pour la position, pour laquelle $\pi_{\mu\mu}$ est la plus grande (en valeur absolue).

Comme le montre l'examen des données reportées dans le *Tableau 39*, l'autopolarisabilité des différentes positions du phénanthrène (excepté la position 4) est en corrélation avec les vitesses de nitration.

De bons indices de réactivité applicables à tous les types de composés, y compris les HA, ont été proposés par Fukui. On sait bien que le comportement chimique des atomes est avant tout déterminé par les électrons logés sur l'orbitale périphérique. Il est naturel de supposer que pour les molécules aussi, la répartition électronique dans les dernières OM occupées et les premières OM vides joue le rôle déterminant du point de vue de leur réactivité.

Tableau 39

Vitesses relatives de nitration et de protodétritiation du phénanthrène en différentes positions (par rapport à la vitesse de nitration du naphtalène et de sa protodétritiation en 1), confrontées à quelques indices de réactivité

Atome, μ	Réactivité		Indices de réactivité		
	Nitration	Protodé-tritiation	$\pi_{\mu\mu}$ (1/β)	q_{μ}, HOMO	L_{μ}^{+}, β
9	1,04	1,67	0,442	0,392	2,299
1	0,77	0,934	0,439	0,216	2,318
3	0,64	0,399	0,409	0,198	2,454
2	0,196	0,174	0,403	0,003	2,498
4	0,168	0,840	0,429	0,108	2,366
Position 1 du naphtalène	1,000	1,000	0,443	— *)	2,299

*) Impossible de comparer deux molécules différentes d'après cet indice.

Dans les réactions de substitution électrophile que nous considérons ici l'agent électrophile se lie avant tout à la plus haute orbitale moléculaire occupée, car les électrons de cette orbitale sont le moins solidement retenus par le cœur et possèdent la meilleure polarisabilité. Dans l'approximation HMO les densités électroniques sur les atomes sont posées égales, dans la dernière OM occupée, aux carrés des coefficients associés aux orbitales atomiques correspondantes. On introduit ainsi un nouvel indice de réactivité: densité électronique dans l'orbitale limite:

$$q_{\mu,\,\mathrm{HOMO}} = 2c_{\mu,\,\mathrm{HOMO}}^{2}. \qquad (8.78)$$

Les données du *Tableau 39* montrent que ces indices, ainsi que $\pi_{\mu\mu}$, sont en corrélation avec les réactivités des positions isolées du phénanthrène. Il faut savoir que les valeurs de $q_{\mu,\mathrm{HOMO}}$ ne sont utilisables que pour comparer les activités des différentes positions au sein d'une même molécule et non pour confronter les réactivités des molécules différentes.

Approximation de localisation. Lorsqu'on est en présence d'un état transitoire tardif (courbe I sur la figure 86) qui est atteint après un déplacement considérable suivant la coordonnée réactionnelle, la structure de cet état s'avère déjà bien différente de celle de la configuration initiale. On a alors besoin d'un modèle de l'état transitoire X_I qui permettrait de calculer l'énergie d'activation d'après la formule (8.75).

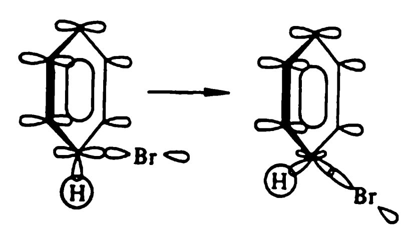
Un tel modèle a été proposé par Wheland. Le schéma présenté du mécanisme de la réaction de substitution électrophile illustre le

principe de ce modèle:

+ E^+ → → E^+ → ⇄ H^+ ⇄ H^+ +

réactifs π_1 *complexes σ* π_2 *produits*

Dans le cas général la réaction passe par la formation intermédiaire de complexes métastables π_1 et π_2 et comporte la formation d'un complexe σ qui exige de grandes dépenses énergétiques. La formation du complexe σ s'accompagne d'une rehybridation des orbitales atomiques du substrat, car l'orbitale p_z de l'atome attaqué forme une orbitale σ commune avec l'orbitale vacante du réactif. La formation du complexe σ est schématisée ci-après pour le cas d'une réaction de bromation (attaque menée par le cation brome):



L'orbitale moléculaire σ C—Br nouvellement formée s'empare de deux électrons ayant appartenu au système π du composé aromatique de sorte que les cinq orbitales atomiques p_z du complexe σ qui constituent son système conjugué ne sont peuplées que par quatre électrons π.

Le complexe σ est généralement instable; son énergie est très proche de celle de l'état transitoire vrai. Il s'ensuit que l'énergie d'activation peut être bien approchée par la différence des énergies du complexe σ et de la molécule initiale. Cette énergie est dite *énergie de localisation cationique* L_μ^+. Pour le benzène

$$L_\mu^+ = E(\cdots)^+ - E(\cdots) = (4\alpha + 5{,}464\beta) - (6\alpha + 8\beta) =$$

$$= -(2\alpha + 2{,}536\beta).$$

Comme la structure du complexe σ possède toujours 2 électrons π de moins, on omet le terme 2α, ainsi que le signe moins. L'énergie de localisation cationique du benzène est donc posée égale à $2{,}536\beta$. Il est évident que dans une molécule moins symétrique que celle de benzène les systèmes π des complexes σ et, par conséquent, les

énergies de localisation cationique seront différents suivant les positions. Plus basse est l'énergie de localisation, plus aisées sont les réactions de substitution en position concernée. Dans le *Tableau 39* les énergies de localisation cationique des différentes positions du phénanthrène sont confrontées à leurs réactivités.

PROBLÈME 8.7. La bromation du butadiène-1,3 conduit aux proportions à peu près égales du dibromo-1,2butène-3 et du dibromo-1,4butène-2. Expliquez ce résultat en vous basant sur le calcul des énergies de localisation cationique.

La justification du modèle de Wheland suppose que deux thèses soient vérifiées: d'abord, l'existence réelle du complexe σ en tant qu'intermédiaire possible; ensuite, le fait que son énergie est très voisine de celle de l'état intermédiaire vrai. La seconde hypothèse n'a pas encore été prouvée de façon stricte, mais la première trouve sa justification dans une identification nette de nombreux complexes σ cationiques sur les spectres RMN et même dans l'isolement de quelques composés particulièrement stables de ce type.

8.9.4. Substitution nucléophile

Lors de la substitution nucléophile la particule attaquant la molécule, agent nucléophile porteur d'une charge négative, choisit de préférence les sites à densité électronique minimale. Le déplacement de la densité électronique de l'agent nucléophile vers l'atome attaqué μ correspond à l'accroissement $\Delta\alpha_\mu > 0$. Conformément à (8.77) cela veut dire que l'accroissement ΔE est minimal pour les plus petites q_μ.

En effet, les distributions des charges dans les molécules de pyridine et de benzimidazole N-substitué (diagrammes moléculaires XXXV, XXXVI) expliquent, pourquoi la réaction d'amination par l'amidure de sodium (où c'est l'anion NH_2^- qui est l'agent nucléophile) a lieu en α et γ du noyau pyridinique et en 2 du cycle imidazolique:

−0,005 0,058 0,085 N −0,218

XXXV

−0,020 −0,323 N −0,024 −0,020 0,006 0,179 −0,017 N 0,251 H

XXXVI

Chez les hydrocarbures alternants la densité électronique ne peut servir d'indice de réactivité. Dans l'équation (8.77) les valeurs de $\Delta\alpha_\mu^2$ sont positives et l'agent nucléophile s'attaquera de préférence à l'atome caractérisé par la plus grande polarisabilité (en valeur ab-

solue). Pour les HA il faut donc s'attendre à ce que la substitution nucléophile suivra la même direction que la substitution électrophile. En se conformant au théorème de parité pour les HA, on aboutit à la même conclusion par l'analyse des densités électroniques sur les atomes participant à l'orbitale moléculaire limite.

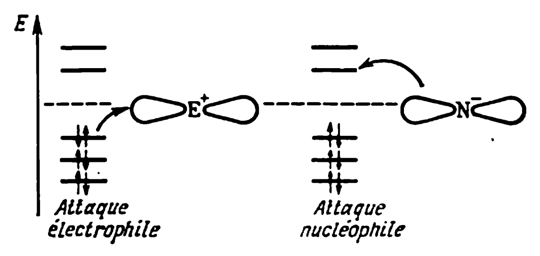


Fig. 87. Représentation schématique des substitutions électrophile et nucléophile dans la méthode d'orbitales moléculaires.

Toutefois, lors d'une substitution nucléophile il y a transfert d'électrons à partir de l'agent nucléophile sur l'orbitale moléculaire vide la plus basse du ligand (fig. 87).

Le mécanisme réactionnel est dans ce cas similaire à celui de la substitution électrophile, comportant la formation intermédiaire de complexes π et σ qui, cependant, portent une charge négative.

Les complexes σ anioniques sont bien connus et souvent ont été isolés. Tels sont les complexes stables de Meisenheimer, dont on a établi la structure par radiocristallographie, par exemple :

H_3CO OCH_3 O_2N NO_2 NO_2^-

XXXVII

En appliquant le modèle de complexe σ anionique à la description de la structure d'état transitoire, il est possible de définir l'énergie de localisation anionique L_μ^-, comparable à l'énergie d'activation. Ainsi, dans le cas de l'amination de l'imidazole N-substitué

XXXVIII $+ NH_2^- \rightleftharpoons$ XXXIX $\rightleftharpoons H^- +$ XL

XXXVIII XXXIX XL

Tableau 40

Corrélation de la substitution nucléophile en position 2 chez les dérivées et analogues de l'imidazole *)

Composé	Z_2	L_2^- (β)	Aptitude à l'amination
	0,094	−3,290	—
	0,107	−2,182	—
	0,137	−1,976	—
	0,151	−1,965	+
	0,152	−1,940	+
	0,170	−1,931	+
	0,161	−1,915	+
	0,186	−1,838	+

*) Le calcul selon HMO a été fait avec les paramètres de Streitwieser.

Suite

Composé	z_2	L_2^- (β)	Aptitude à l'amination
	0,256	−1,761	+
	0,264	−1,705	n'a pas été étudiée

l'énergie de localisation anionique pour la position 2 est calculée comme suit :

$$L_2^- = E(\ldots) - E(\ldots) = -3{,}290\,\beta$$

Le *Tableau 40* présente les résultats du calcul des charges et des énergies de localisation anionique en position 2 pour les différents dérivés et analogues de l'imidazole, confrontés aux données disponibles sur leur aptitude à l'amination directe (par action de l'amidure de sodium dans le xylène). On y trouve une nette corrélation entre le calcul et l'expérience. Seuls les composés présentant en 2 une plus grande charge positive et une plus petite énergie de localisation anionique (toujours en valeur absolue) que le phénanthrimidazole ($L_\mu^- = -1{,}976$) peuvent réagir selon le mécanisme examiné. Cette corrélation offre une bonne possibilité de prévoir le comportement des composés de structure semblable dans les réactions d'amination.

8.9.5. Réactions de substitution radicalaire

Les radicaux engendrés en solution sont aptes à attaquer un noyau aromatique ou hétérocyclique en substituant un atome d'hydrogène. C'est ainsi que lors de la décomposition thermique du peroxyde d'acétyle dans un solvant inerte les radicaux méthyles actifs

qui apparaissent réagissent avec l'hydrocarbure aromatique:

$$(CH_3COO)_2 \longrightarrow 2CH_3COO\cdot \longrightarrow 2CO_2 + 2CH_3\cdot$$

$$\cdot CH_3 + C_6H_6 \rightleftharpoons \text{XLI} \rightleftharpoons \cdot H + C_6H_5CH_3$$

XLI

Le complexe σ hypothétique XLI peut être considéré comme analogue de l'état transitoire d'une réaction de substitution homolytique, les énergies d'activation pouvant être approchées par les valeurs de l'énergie de localisation radicalaire $L_\mu^\cdot$. Le calcul de cette dernière pour la réaction entre le radical méthyle et le benzène se présente comme suit

$$L_\mu^\cdot = E(\text{pentadiényle}) - E(\text{benzène})$$

Pour le cas de la substitution radicalaire il est plus pratique d'utiliser un autre indice de réactivité. Estimons la variation de l'énergie électronique π ΔE d'un système conjugué attaqué par un radical. Le radical étant une particule électriquement neutre, son rapprochement de l'atome attaqué μ n'exercera qu'un faible effet sur son intégrale coulombienne; l'effet sera plus considérable sur les intégrales de résonance $\beta_{\mu\nu}$ où les atomes ν sont voisins de μ. Ces variations sont positives, car la formation d'une nouvelle liaison avec le radical affaiblit les liaisons reliant l'atome μ aux atomes ν ($P_{\mu\nu}$ diminuent en valeur absolue). Développons ΔE suivant les puissances de β et limitons le développement aux seuls termes du premier ordre. Compte tenu de la relation (8.45), la grandeur ΔE est représentable comme

$$\Delta E = \sum_{\nu}^{\text{voisins de } \mu} \frac{\partial E}{\partial \beta_{\mu\nu}} \Delta\beta_{\mu\nu} = \sum_{\nu}^{\text{voisins de } \mu} 2P_{\mu\nu}\Delta\beta_{\mu\nu}. \qquad (8.79)$$

La sommation ne se fait que sur les atomes ν liés chimiquement à l'atome μ.

En posant $\Delta\beta_{\mu\nu}$ identiques pour toutes les liaisons de l'atome μ, on a

$$\Delta E = 2\Delta\beta \sum_{\nu}^{\text{voisins de } \mu} P_{\mu\nu}. \qquad (8.80)$$

La somme des ordres de toutes les liaisons qui touchent à un atome donné μ est dite *indice de liaison de cet atome* (N_μ). Cet indice caractérise le taux de saturation de l'atome qui augmente avec N_μ. Et au contraire, l'aptitude de l'atome à former de nouvelles liaisons est d'autant plus grande que N_μ est petit. Pour caractériser cette aptitude, on a recours à l'*indice de valence libre*:

$$F_\mu = N_{max} - N_\mu, \tag{8.81}$$

où N_{max} est le plus grand nombre de liaisons π possibles (N_μ le plus grand possible) qui est une constante.

Etant donné (8.81), l'expression (8.80) peut prendre la forme

$$\Delta E = \text{const} - 2F_\mu \, \Delta\beta, \tag{8.82}$$

d'où l'on peut conclure que pour les réactions similaires de substitution homolytique les accroissements ΔE et l'énergie d'activation sont d'autant plus petits que l'indice de valence libre est plus élevé.

N_{max} est posé égal à la somme des ordres de liaison de l'atome central du biradical triméthylèneméthane, cet atome formant les liaisons π avec trois voisins.

Voici les orbitales moléculaires du triméthylèneméthane:

$$\begin{aligned}
\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \sqrt{3}\,\chi_4), & \varepsilon_1 &= \alpha + \sqrt{3}\,\beta;\\
\Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - 2\chi_2 + \chi_3), & \varepsilon_2 &= \alpha;\\
\Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - \chi_3), & \varepsilon_3 &= \alpha;\\
\Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 - \sqrt{3}\,\chi_4), & \varepsilon_4 &= \alpha - \sqrt{3}\,\beta.
\end{aligned} \tag{8.83}$$

Le calcul montre que l'ordre de liaison entre l'atome central et chacun des atomes voisins est égal à $1/\sqrt{3}$. On a donc

$$N_{max} = 3\frac{1}{\sqrt{3}} = 1,732$$

et

$$F_\mu = 1,732 - \sum_{\nu}^{\text{voisins de } \mu} P_{\mu\nu}. \tag{8.84}$$

La nature biradicalaire du triméthylèneméthane prédite sur la base de la méthode HMO a été confirmée par observation expérimentale de son spectre RPE dans un solvant vitrifiant.

En se servant des données du *Tableau 37*, il n'est pas difficile de calculer selon (8.84) les indices de valence libre de quelques HA:

0,732
$H_2C{=}CH_2$

0,391 0,838
$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$

0,399

0,404 0,104 0,452

En conformité avec les valeurs correspondantes de F_μ les hydrocarbures insaturés réagissent aisément avec les radicaux: par exemple, ils sont facilement réduits par l'hydrogène atomique; ces réactions sont moins aisées chez les hydrocarbures aromatiques; c'est le carbone α qui constitue la position la plus active vis-à-vis de la substitution radicalaire dans le naphtalène.

PROBLÈME 8.8. On pose usuellement $N_{max} = 1{,}732$. Mais une valeur plus élevée de N_{max} peut être obtenue pour le biradical théoriquement préparé par suppression de deux atomes d'hydrogène dans les méthylènes terminaux de l'allène [HC=C=CH]··. Trouver la valeur de N_{max} pour le biradical allénique.

La figure 88 présente la corrélation entre les vitesses relatives de la substitution homolytique par le radical méthyle et les indices de valence libre.

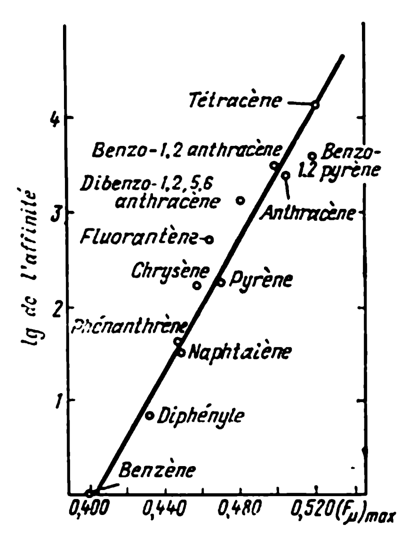


Fig. 88. Corrélation entre les vitesses relatives de la réaction de substitution homolytique par le radical méthyle et les indices de valences libres; $(F_\mu)_{max}$ est l'indice maximal de valence libre de la molécule.

8.9.6. Réactions d'addition

Les réactions d'addition sont généralement peu caractéristiques des systèmes aromatiques et hétéroaromatiques, mais certains de ces composés ont tendance à former des adducts avec les diénophiles, à fixer l'ozone, le tétroxyde d'osmium, etc.

Un exemple typique, bien étudié expérimentalement, est l'addition de l'anhydride maléique sur les hydrocarbures conjugués. Ainsi, l'anthracène interagit aisément avec cet agent diénophile

suivant le schéma

Théoriquement, cette réaction peut emprunter d'autres directions: addition sur les liaisons 1—2, 1—4, 2—3.

Dans l'approximation de localisation, en faisant l'hypothèse que le taux de formation de nouvelles liaisons dans l'état transitoire est suffisamment élevé, on peut estimer la perte d'énergie de conjugaison (contribution principale à l'énergie d'activation) comme différence d'énergies entre les systèmes conjugués des produits d'addition correspondants et de la molécule d'anthracène initiale. Une autre approche possible est basée sur l'approximation de la molécule isolée. Dans ce cas on raisonne comme dans le paragraphe précédent et c'est la somme des indices de valence libre des atomes participant à la liaison avec l'agent diénophile qui doit servir d'indice de réactivité approprié. Les données correspondantes sont regroupées dans le *Tableau 41*.

Tableau 41

Corrélation de la direction de l'addition de l'agent diénophile sur l'anthracène

Direction de l'addition	Système conjugué de l'état transitoire	$E = E_{anth} - E_{trans}$	$\sum F_\mu$
9—10		3,31	1,040
1—2		3,22	0,867
1—4		3,68	0,918
2—3		3,80	0,816

CHAPITRE 9

MÉTHODE DE PARISER-PARR-POPLE

9.1. CRITIQUE DE LA MÉTHODE DE HÜCKEL

La méthode des orbitales moléculaires de Hückel, dont le rôle a été et continue d'être exceptionnellement important en ce qui concerne l'implantation du langage et des notions de la théorie quantique dans la chimie organique, présente pourtant certains défauts dus au fait que cette technique ne tient pas compte de la répulsion coulombienne des électrons. Ses défauts principaux sont les suivants:

1. La méthode HMO ne permet pas de décrire les spectres électroniques d'absorption. Ainsi, le spectre d'absorption expérimental du benzène est composé de deux raies faibles et d'une raie intense. Le calcul selon Hückel conduit à penser que le spectre d'absorption ne devrait présenter qu'un seul état excité quadruplement dégénéré. Cette méthode ne fait aucune distinction entre les états excités singulet et triplet, elle ne donne que la moyenne de ces deux excitations.

2. C'est une méthode qualitative qui offre la possibilité de déterminer les tendances dans la variation des grandeurs physico-chimiques et de trouver les corrélations entre ces grandeurs. La méthode HMO dans sa paramétrisation standard ne peut être appliquée à l'étude quantitative. Certaines propriétés physiques, tels l'affinité électronique ou les potentiels d'ionisation, ne sont correctement calculables que si l'on attribue aux intégrales de résonance β des valeurs beaucoup trop petites (de l'ordre de 0,5 à 0,7 eV). Tous ces défauts de la méthode HMO ont donné vie à la méthode électronique π SCF MO, élaborée par Pariser et Parr, ainsi que, indépendamment d'eux, par Pople en 1953. L'apparition de la méthode de Pariser-Parr-Pople (PPP) *) est principalement due aux possibilités très limitées de la méthode de Hückel quant à l'interprétation des spectres électroniques d'absorption des composés organiques. Initialement

*) Parfois on subdivise la méthode PPP en deux techniques: celle de Pople et celle de Pariser et Parr. Par la méthode de Pople on entend alors les équations de Roothaan dans l'approximation du recouvrement différentiel nul et dans celle d'électrons π. La méthode de Pariser et Parr est celle d'interaction de configuration.

la méthode PPP a été utilisée et paramétrisée en vue d'interpréter les spectres; ce n'est que plus tard (vers 1965) que l'on a procédé à sa mise au point pour les états fondamentaux des molécules.

9.2. PARAMÈTRES EMPIRIQUES DE LA MÉTHODE PPP

Dans l'approximation des électrons π les équations pour les éléments matriciels de l'opérateur de Fock ont la forme (7.32). Elles ont été déduites dans le chapitre 7. On pose usuellement $\beta^0_{\mu\nu}S_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}$, la grandeur $\beta_{\mu\nu}$ étant considérée comme un paramètre purement empirique. Pour mener le calcul d'après (7.32), il est nécessaire de connaître les valeurs de I_μ, $\gamma_{\mu\nu}$ et $\beta_{\mu\nu}$. Examinons les procédés d'estimation de ces paramètres et leurs valeurs numériques.

9.2.1. Potentiel d'ionisation des états de valence des atomes

$-I_\mu$ est le *potentiel d'ionisation d'état de valence* pris avec le signe contraire; autrement dit, c'est l'énergie d'un électron placé sur l'orbitale atomique $2p_z$ *). Le calcul de cette énergie est possible

Tableau 42

Potentiels d'ionisation (I_μ) et affinités électroniques (A_μ) des orbitales π dans les états de valence des atomes des deuxième et troisième périodes

Atome	Etat de valence	I_μ, eV	A_μ *), eV
$\dot{C}$	tr tr tr π	11,16	0,03
$\dot{N}$	tr^2 tr tr π	14,12	1,78
$\dot{O}$	tr^2 tr^2 tr π	17,70	2,47
$\dot{S}$	tr^2 tr^2 tr π	12,70	2,76
$\ddot{N}$	tr tr tr π^2	28,72	11,96
$\ddot{O}$	tr^2 tr tr π^2	34,12	15,30
$\ddot{S}$	tr^2 tr tr π^2	22,97	11,05
$\ddot{Cl}$	sp^2 p^2 p^2	26,37	11,05
$\ddot{F}$	sp^2 p^2 p^2	40,70	18,52

*) On a indiqué les valeurs du deuxième potentiel d'ionisation pour les atomes qui apportent deux électrons π.

*) On peut considérer l'état de valence comme l'état atomique résultant de la suppression, dans une molécule, de tous les autres atomes avec leurs électrons, la structure électronique de l'atome examiné étant conservée.

sur la base de résultats spectroscopiques, en utilisant certaines règles de la théorie des spectres atomiques. Les valeurs de I_μ pour les atomes hybridés sp^2 des périodes 2 et 3 ont été calculées par Hinze et Jaffe. Le *Tableau 42* rassemble les valeurs de I_μ pour les atomes fournissant un et deux électrons au système π. Notons que pour les atomes apportant deux électrons π c'est le deuxième potentiel d'ionisation qu'il importe de considérer. Dans le même tableau figurent les valeurs de l'affinité électronique (A_μ) pour les états de valence.

9.2.2. Intégrales coulombiennes monocentriques

Examinons la paramétrisation de l'intégrale coulombienne monocentrique $\gamma_{\mu\mu}$. En principe, cette intégrale est aisément calculable, par exemple, avec les fonctions d'orbitales atomiques de Slater-Zener:

$$\gamma_{\mu\mu} = \int\int \chi_\mu(1)\,\chi_\mu(1)\,r_{12}^{-1}\chi_\mu(2)\,\chi_\mu(2)\,d\tau_1\,d\tau_2.$$

La valeur de $\gamma_{\mu\mu}$ pour l'atome de carbone, calculée avec les orbitales atomiques de Slater, varie entre 16,90 et 17,50 eV. Les calculs effectués par Pariser et Parr ont montré que cette valeur de $\gamma_{\mu\mu}$ ne permettait pas une description correcte du comportement spectral du benzène, du naphtalène, de l'éthylène et d'autres hydrocarbures. C'est pourquoi Pariser et Parr ont suggéré l'estimation de l'intégrale de Coulomb $\gamma_{\mu\mu}$ à partir des données relatives à I_μ et A_μ:

$$\gamma_{\mu\mu} = I_\mu - A_\mu. \tag{9.1}$$

Pour le carbone $\gamma_{\mu\mu} = 11{,}13$ eV, ce qui diffère sensiblement de la valeur théorique. Cet écart entre les évaluations théorique et semi-empirique de $\gamma_{\mu\mu}$ s'explique par deux raisons:

1) les orbitales slatériennes ne sont pas des orbitales atomiques vraies; $\gamma_{\mu\mu}$ devrait être calculée sur la base des orbitales atomiques de Hartree et Fock, plus précises; les valeurs obtenues pour le carbone à l'aide de ces orbitales sont comprises entre 12 et 13 eV;

2) une certaine erreur apparaît suite au fait de ne pas tenir compte de la corrélation électronique; la valeur réelle de $\gamma_{\mu\mu}$ est plus petite que celle découlant de (9.1), car le mouvement des électrons est correlé.

On peut expliquer l'estimation (9.1) en considérant l'effet énergétique de la réaction de disproportionation:

$$\dot{X} + \dot{X} \rightarrow \ddot{X}^- + X^+ \tag{9.2}$$

Pour réaliser un tel processus il faut éloigner un électron de l'atome $\dot{X}$, c'est-à-dire, dispenser l'énergie $-I_X$, alors que le gain

énergétique dû à la formation de $\ddot{X}^-$ est égal à $-A_X$. D'autre part, on peut considérer que l'énergie de l'atome $\ddot{X}^-$ égale $-2I_X + \gamma_{XX}$. Alors l'effet énergétique de la réaction est défini par $I_X - 2I_X + \gamma_{XX}$. En réunissant les deux estimations, on obtient l'équation (9.1).

Pour un atome apportant deux électrons π la valeur de $\gamma_{\mu\mu}$ est calculée comme suit:

$$\gamma_{\mu\mu} = I_\mu^{(2)} - I_\mu^{(1)}, \tag{9.3}$$

$I_\mu^{(2)}$ et $I_\mu^{(1)}$ étant respectivement le deuxième et le premier potentiels d'ionisation.

9.2.3. Intégrales coulombiennes bicentriques

Passons à la paramétrisation des intégrales coulombiennes bicentriques $\gamma_{\mu\nu}$. Il est également possible de les calculer théoriquement à l'aide des fonctions d'onde d'orbitales, mais les valeurs obtenues n'assurent pas une bonne concordance des données de calcul avec les propriétés observées. D'où la nécessité d'une estimation empirique appropriée. Il faut que les intégrales bicentriques dépendent de la distance interatomique $r_{\mu\nu}$ de façon à satisfaire aux conditions limites:

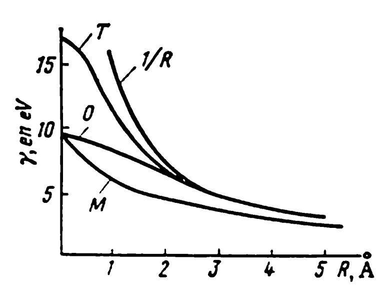


Fig. 89. Intégrale coulombienne biélectronique à deux centres (γ) en fonction de la distance internucléaire R:

T — courbe théorique; O — courbe d'Ohno (9.5); M — courbe de Mataga et Nishimoto (9.4); $1/R$ — courbe e^2/R.

$$\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\mu} \quad \text{avec} \quad r_{\mu\nu} = 0;$$

$$\gamma_{\mu\nu} \rightarrow \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad \text{avec} \quad r_{\mu\nu} \rightarrow \infty.$$

La première condition ne demande aucune explication, alors que la seconde découle du fait que lorsque les distances interatomiques sont grandes, la répulsion entre deux charges réparties dans l'espace est à approcher par la répulsion entre charges ponctuelles, indépendamment de la forme de la surface sur laquelle ces charges sont réparties. On utilise le plus souvent l'expression analytique proposée par Mataga et Nishimoto:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{r_{\mu\nu} + a_{\mu\nu}}, \qquad a_{\mu\nu} = \frac{2}{\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}}. \tag{9.4}$$

Une paramétrisation quelque peu différente a été proposée par Ohno:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{(r_{\mu\nu}^2 + a_{\mu\nu}^2)^{1/2}}. \quad (9.5)$$

Les évaluations empiriques de $\gamma_{\mu\nu}$ d'après (9.4) et (9.5) sont moins élevées que les valeurs théoriques calculées avec des fonctions slatériennes. Les différentes évaluations des intégrales coulombiennes $\gamma_{\mu\nu}$ en fonction de $r_{\mu\nu}$ sont présentées sur la figure 89.

9.2.4. Intégrale de résonance β

Il nous reste à définir l'intégrale de résonance β. De même que dans la méthode HMO, on n'arrive pas à paramétriser la quantité β de telle façon que l'on puisse obtenir simultanément un bon calcul des propriétés de l'état fondamental et des états excités (par exemple, chaleur de formation et spectres électroniques d'absorption). Prenons à titre d'exemple la molécule de benzène. Suite à la haute symétrie de cette molécule (D_{6h}), il est possible d'obtenir les coefficients $c_{\mu i}$ dans le développement des OM suivant les orbitales atomiques sans recourir à l'autocohérence. En outre, tous les éléments diagonaux de la matrice densité $P_{\mu\mu} = 1$, car le benzène est un hydrocarbure alternant. Les énergies associées à la transition aux états excités ont, pour le benzène, la forme

$$\begin{aligned} \Delta E_1\,(^1E_{1u}) &= -2\beta + 1/_6\,(\gamma_{11} + 4\gamma_{12} - 4\gamma_{13} - \gamma_{14});\\ \Delta E_2\,(^1B_{1u}) &= -2\beta + 1/_6\,(2\gamma_{11} - 5\gamma_{12} + 7\gamma_{13} - 4\gamma_{14});\\ \Delta E_3\,(^1B_{2u}) &= -2\beta + 1/_6\,(\gamma_{12} - 3\gamma_{13} + 2\gamma_{14});\\ \Delta E_4\,(^3B_{1u}) &= -2\beta + 1/_6\,(-2\gamma_{11} + 3\gamma_{12} - \gamma_{13}). \end{aligned} \quad (9.6)$$

Les valeurs expérimentales des énergies associées aux transitions spectrales sont, respectivement, de 6,76; 5,96; 4,71 et 3,59 eV. En posant $\gamma_{11} = 11{,}13$ eV, il vient, selon (9.6), $\gamma_{12} = 6{,}961$ eV, $\gamma_{13} = 5{,}535$ eV, $\gamma_{14} = 4{,}726$ eV et $\beta = -2{,}371$ eV.

Essayons de calculer l'énergie électronique π du benzène en nous servant des valeurs obtenues des paramètres. L'énergie électronique π a la forme

$$E_\pi = \sum_\mu P_{\mu\mu}\left(-I_\mu + \frac{1}{4}P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu}\right) + 2\sum_{\mu<\nu}\sum P_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu} - \\ -\frac{1}{2}\sum_{\mu<\nu}\sum P_{\mu\nu}^2\gamma_{\mu\nu} + \sum_{\mu<\nu}\sum (P_{\mu\mu} - Z_\mu)(P_{\nu\nu} - Z_\nu)\,\gamma_{\mu\nu}. \quad (9.7)$$

Etant donné que tous les $P_{\mu\mu} = 1 = Z_\mu$, l'équation (9.7) devient

$$E_\pi = \sum_\mu \left(-I_\mu + \frac{1}{4}\gamma_{\mu\mu}\right) + 2\sum_{\mu<\nu}\sum P_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\sum_{\mu<\nu}\sum P_{\mu\nu}^2\gamma_{\mu\nu}.$$

En outre, $P_{12} = \frac{2}{3}$, $P_{13} = 0$ et $P_{14} = -\frac{1}{3}$; l'expression pour l'énergie électronique π s'écrit donc finalement

$$E_\pi = -6I_\mu + 8\beta + \frac{3}{2}\gamma_{11} - \frac{4}{3}\gamma_{12} - \frac{1}{6}\gamma_{14}. \tag{9.8}$$

En substituant les valeurs numériques, on obtient

$E = -79{,}70$ eV.

La valeur de l'énergie de liaison π $E_{\pi b}$ est

$E_{\pi b} = E_\pi + 6I_\mu = -12{,}74$ eV.

Il est impossible de confronter cette quantité à l'expérience, car les valeurs expérimentales des chaleurs de formation *) $-\Delta H$ sont déterminées par tous les électrons de valence:

$$-\Delta H = E_{\pi b} + E_{\sigma b}. \tag{9.9}$$

On ne peut comparer $E_{\pi b}$ aux résultats expérimentaux que si l'on connaît $E_{\sigma b}$, énergie de liaison σ. Normalement cette énergie est calculée selon le schéma additif, en utilisant les valeurs constantes des énergies des liaisons σ avec les atomes d'hydrogènes et les énergies des liaisons C—C, déterminées à l'aide de la courbe empirique de Morse. Ce procédé sera examiné de plus près dans le paragraphe 9.4.1. Pour le benzène le calcul des énergies des liaisons σ donne $E_{\sigma b} = -48{,}655$ eV. Il est à noter que les énergies des liaisons σ sont déterminées d'une façon purement empirique et quelque peu arbitraire, c'est pourquoi leurs estimations peuvent présenter des écarts. La quantité E_σ pour le benzène est comprise entre 48 et 50 eV, ce qui n'influence nullement les déductions ultérieures.

La valeur expérimentale pour ΔH est de $-57{,}16$ eV. Alors la valeur expérimentale de $E_{\pi b} = -8{,}505$ eV. Ce résultat retrouve mal la valeur théorique ($-12{,}74$ eV), l'erreur étant de près de 50 %. La même chose s'observe pour tous les hydrocarbures, et, à plus forte raison, pour les molécules hétéroatomiques. Cette absence d'accord s'explique par le fait que la valeur de l'intégrale de résonance déduite sur la base des données spectrales convient mal à la description des énergies de formation. Il est impossible de décrire d'une façon satisfaisante les propriétés de l'état fondamental et des états excités à l'aide d'une seule valeur de l'intégrale de résonance β. Normalement, les valeurs de β donnant de bonnes valeurs des énergies d'atomisation sont de 1,3 à 1,4 fois inférieures à celles utilisées pour

*) ΔH — chaleur de formation, est l'énergie nécessaire pour qu'une molécule se dissocie en atomes isolés. La détermination expérimentale des valeurs de ΔH se fait sur la base des données relatives aux chaleurs de combustion. Les valeurs expérimentales de ΔH se rapportent à 298 K ; pour pouvoir les confronter au calcul, ces valeurs sont à extrapoler à 0 K.

le calcul des spectres d'absorption (β^{sp}). Dans le cas du benzène on aura une valeur correcte de $E_{\pi b}$, si $\beta = -1,86$ eV.

Si le potentiel d'ionisation du benzène est calculé à l'aide du théorème de Koopmans, on a

$$I = -\varepsilon_3 = -\beta + \frac{1}{2}\gamma_{11} + \frac{1}{3}\gamma_{13} + \frac{1}{6}\gamma_{14}.$$

La valeur expérimentale de $I = 9,30$ eV ne peut être obtenue que si $\beta = -0,23$ eV. Une telle valeur de l'intégrale de résonance ne permet de décrire ni le spectre d'absorption, ni les chaleurs de formation.

S'il existe 4 ou 5 approximations pour les intégrales coulombiennes $\gamma_{\mu\nu}$, pour l'intégrale de résonance β le nombre de ces expressions dépasse 20. Les trois relations ci-dessous sont les mieux vérifiées et donnent des résultats satisfaisants:

$$\beta_{\mu\nu} = A_0 + A_1 P_{\mu\nu}; \qquad (9.10)$$

$$\beta_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} S_{\mu\nu}; \qquad (9.11)$$

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \frac{dS_{\mu\nu}}{dr_{\mu\nu}}, \qquad (9.12)$$

où $P_{\mu\nu}$ est l'ordre de liaison π entre les atomes μ et ν; $S_{\mu\nu}$ l'intégrale de recouvrement de l'orbitale atomique $2p_z$; $\hbar$ la constante de Planck; m_e la masse de l'électron.

Dans les équations (9.10), (9.11) A_0 et $K_{\mu\nu}$ sont des constantes ajustées de façon à reproduire le plus fidèlement les propriétés étudiées et la constante A_1 est égale à

$$A_1 = K_1(\sigma)\,[r(s) - r(d)]^2, \qquad (9.13)$$

où $K_1(\sigma)$ est la constante de force de la liaison σ; $r(s)$ la longueur de la liaison simple et $r(d)$ la longueur de la double liaison. Dans le *Tableau 43* figurent les valeurs de A_0 et A_1 pour les liaisons C—X (X = C, N, O, S), utilisées dans le calcul des propriétés spectrales.

Tableau 43

Valeurs de A_0 et A_1 pour le calcul des spectres d'absorption

Liaison	A_0	A_1
C—C	-2,04	-0,51
C—N	-2,24	-0,53
C—O	-2,44	-0,56
C—S	-0,73	-0,32

La relation (9.12) obtenue par Linderberg est particulièrement intéressante du fait qu'elle ne contient aucun paramètre empirique. Les valeurs de $\beta_{\mu\nu}$ calculées selon (9.12), ont été utilisées pour le calcul de spectres d'absorption et les résultats se sont avérés proches de ceux calculés avec les valeurs empiriques de l'intégrale de résonance.

9.3. PARAMÉTRISATION DE LA MÉTHODE PPP EN VUE DU CALCUL DES PROPRIÉTÉS DES ÉTATS FONDAMENTAUX

Une paramétrisation de la méthode PPP spécialement adaptée au calcul des énergies de formation des molécules organiques a été élaborée par Dewar et coll. La précision de la méthode de Dewar en ce qui concerne la prévision des énergies des états fondamentaux des molécules conjuguées est de 0,1 à 0,2 %, soit 3 à 5 kcal/mol (12 à 20 kJ/mol), ce qui est tout à fait satisfaisant pour une étude chimique. Examinons la méthode de Dewar de plus près.

On peut écrire l'énergie de liaison d'une molécule (E_l) sous forme de la somme

$$E_l = E_{\sigma\text{-b}} + E_{\pi\text{-b}}, \tag{9.14}$$

où $E_{\sigma\text{-b}}$ est l'énergie des liaisons σ; $E_{\pi\text{-b}}$ l'énergie des liaisons π.

L'énergie de toutes les liaisons σ de la molécule peut être représentée comme

$$E_{\sigma\text{-b}} = \sum_{N_X} N_X E_{C-X} + \sum_{N_{X-H}} N_{X-H} E_{X-H}, \tag{9.15}$$

où N_X est le nombre de liaisons C—X (X = C, N, O, S); N_{X-H} le nombre de liaisons X—H; E_{C-X} et E_{X-H}, respectivement, l'énergie des liaisons C—X et X—H. L'énergie de liaison π $E_{\pi\text{-b}}$ s'écrira

$$E_{\pi\text{-b}} = E_\pi + \sum_\mu [Z_\mu I_\mu + (Z_\mu - 1)(I_\mu - \gamma_{\mu\mu})]. \tag{9.16}$$

Pour le cas où toutes les $Z_\mu = 1$, la somme dans (9.16) devient la simple somme des énergies atomiques $-\sum_\mu I_\mu$. L'apparition du terme $(Z_\mu - 1)(I_\mu - \gamma_{\mu\mu})$ est liée au fait que pour l'atome apportant deux électrons π ($Z_\mu = 2$) l'énergie est calculée comme $-I_\mu + \gamma_{\mu\mu}$.

L'énergie de liaison moléculaire (E_l) peut être comparée aux chaleurs de formation des molécules à partir d'atomes en phase gazeuse, si l'on fait quelques hypothèses simplificatrices. Nous écrirons la chaleur de formation ΔH^T à la température T comme

$$-\Delta H^T = E_l - \sum_i (1/2) h\nu_i + \int_0^T C_p\, dT, \tag{9.17}$$

ν_i étant la fréquence des vibrations normales ; $\sum_i (1/2)\, h\nu_i$ l'énergie oscillatoire au point zéro ; C_p la capacité calorifique à pression constante. Les valeurs de ΔH ($T = 298$ K) sont connues pour quelques hydrocarbures et systèmes hétéroatomiques, alors que des données sûres relatives à ν_i et à C_p font habituellement défaut. Mais la situation n'est pas tellement désespérée, car on sait bien qu'il est possible de calculer avec une bonne précision les chaleurs de formation des molécules saturées d'après le schéma additif. Si l'on suppose la situation inchangée pour les composés conjugués (l'énergie des liaisons σ est alors considérée comme une fonction additive), il devient possible d'ajuster l'énergie des liaisons σ de façon à inclure la correction de température. L'énergie oscillatoire au point zéro est usuellement comprise dans la quantité $E_{\pi\text{-b}}$. On peut ainsi récrire l'équation (9.9) sous la forme

$$-\Delta H^{\mathrm{T}} = E_{\pi\text{-b}} + \sum_{N_{\mathrm{X}}} E^{\mathrm{T}}_{\mathrm{C-X}} + \sum_{N_{\mathrm{X-H}}} N_{\mathrm{X-H}} E^{\mathrm{T}}_{\mathrm{X-H}}. \qquad (9.18)$$

Les énergies des liaisons X—H sont posées constantes : leurs valeurs ont été choisies par Dewar sur une série de composés standard (voir le *Tableau 44*).

Tableau 44

Energies des liaisons X — H dans la méthode de Dewar

Liaison	Energie, eV
C—H	4,4375
$\ddot{\mathrm{O}}$—H	4,4390
$\ddot{\mathrm{S}}$—H	3,5998
$\dot{\mathrm{N}}$—H	4,3753
$\ddot{\mathrm{N}}$—H	4,2018

Si les énergies et les longueurs des liaisons X—H peuvent être posées constantes pour les différentes molécules, les valeurs énergétiques des liaisons C—X varient considérablement d'une molécule à l'autre. Il a donc été proposé d'estimer les énergies des liaisons σ C—X à l'aide du potentiel de Morse (9.19) en utilisant les paramètres empiriques D_0, a_0 et r_0 :

$$E_{\mathrm{C-X}}(r) = D_0 \{1 - \exp[a_0 (r_0 - r)]\}^2 - D_0, \qquad (9.19)$$

où r est la distance interatomique C—X dans la molécule, en Å ; a_0 la constante de Morse, en $Å^{-1}$; D_0 l'énergie de la liaison de longueur d'équilibre r_0, en eV.

Les valeurs de D_0, r_0 et a_0 pour les liaisons C—X sont données dans le *Tableau 45*.

Tableau 45

Paramètres du potentiel de Morse pour les liaisons C — X

Liaison	D_0, eV	r_0, Å	a_0, $Å^{-1}$
C—C	3,9408	1,512	2,0022
C—N	3,3463	1,448	1,9209
C—O	3,9987	1,395	1,7870
C—S	3,2783	1,802	1,9663

Dans la méthode de Dewar les paramètres $\beta_{\mu\nu}$ sont déterminés d'après l'équation (9.11), où la constante est ajustée de manière à mieux reproduire les données relatives aux chaleurs de formation des composés modèles. Les intégrales coulombiennes bicentriques $\gamma_{\mu\nu}$ sont calculées selon la formule d'Ohno (9.5).

Le calcul selon la méthode PPP nécessite la connaissance de la géométrie moléculaire. A une certaine étape du calcul il devient donc indispensable de déterminer la géométrie correcte de la molécule concernée. Cela peut se faire en définissant les différentes géométries initiales et en calculant l'énergie totale de chacune de ces configurations géométriques. La structure à l'énergie minimale répondra à la géométrie correcte. Une telle approche est bien encombrante; elle n'a été réalisée que pour des molécules de petite taille. Une autre solution consiste à appliquer la relation (8.60) entre la longueur de la liaison et son ordre électronique π, en recalculant à chaque itération les longueurs de liaisons et, par consé-

Tableau 46

Constantes *A*, *B* et $K_{\mu\nu}$ pour la méthode de Dewar

Liaison	*A*	*B*	$K_{\mu\nu}$, eV
C—C	1,512	0,174	6,9270
C—N	1,448	0,178	6,9612
C—O	1,395	0,165	9,2246
C—S	1,802	0,229	15,7265

quent, $\gamma_{\mu\nu}$ et $\beta_{\mu\nu}$. C'est l'approche utilisée dans la méthode de Dewar. Son défaut est que seules les longueurs des liaisons voisines sont recalculées et que les angles demeurent inchangés. Mais des études ont montré que la plus importante contribution était justement celle des $\gamma_{\mu\nu}$ et $\beta_{\mu\nu}$ voisines et que la variation des autres intégrales coulombiennes pouvait être négligée. Les constantes A et B de l'équation (8.60) et les constantes $K_{\mu\nu}$ de l'équation (9.11) sont réunies dans le *Tableau 46*.

9.4. APPLICATION DE LA MÉTHODE PPP AU CALCUL DES PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES ORGANIQUES CONJUGUÉES

La technique PPP étant basée sur l'approximation σ, π, son domaine d'application quasi unique sont les molécules conjuguées organiques. Examinons tout d'abord le calcul concret de la molécule de formaldéhyde.

9.4.1. Résolution des équations PPP pour le formaldéhyde. Confrontation au calcul d'après Hückel

La molécule de formaldéhyde ($H_2C{=}O$) est un système hétéroatomique élémentaire qui permet une illustration aisée du mode d'application de la méthode PPP et une comparaison des résultats obtenus avec les données de la méthode HMO. La procédure d'autocohérence pour la molécule de formaldéhyde peut facilement se faire sans recourir à l'ordinateur, car on aura à diagonaliser une matrice au second ordre. Pour ne pas compliquer le calcul, on prendra la valeur correcte pour la longueur de la liaison C=O et on ne recalculera pas $r_{\mu\nu}$ (et, donc, $\gamma_{\mu\nu}$ et $\beta_{\mu\nu}$).

Dans le formaldéhyde la longueur de la liaison C=O est égale à 1,25 Å. L'intégrale coulombienne correspondante γ_{12}, calculée selon (9.5), vaut 8,583 eV et l'intégrale de résonance $\beta_{12} = -2{,}16$ eV conformément à (9.11). Posons tout d'abord $P_{11} = P_{22} = P_{12} = 1$. Alors, d'après (7.32), on a dans l'approximation de zéro

$$F_{11} = -11{,}16 + 1/2\cdot 1\cdot 11{,}13 = -5{,}5950 \text{ eV};$$

$$F_{12} = -2{,}16 - 1/2\cdot 1\cdot 8{,}583 = -6{,}4515 \text{ eV};$$

$$F_{22} = -17{,}697 + 1/2\cdot 1\cdot 15{,}227 = -10{,}0835 \text{ eV}.$$

Il faut maintenant diagonaliser la matrice (4.63) qui prendra dans notre cas la forme

$$\begin{vmatrix} F_{11}-\varepsilon & F_{12} \\ F_{12} & F_{22}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

En y substituant les valeurs numériques, on obtient

$$\begin{vmatrix} -5,5950-\varepsilon & -6,4515 \\ -6,4515 & -10,0835-\varepsilon \end{vmatrix} = 0;$$

$$\varepsilon^2 + 15,6785\varepsilon + 14,7953 = 0;$$

$$\varepsilon_1 = -14,67 \text{ eV}; \quad \varepsilon_2 = -1,0086 \text{ eV}.$$

Trouvons maintenant les coefficients $c_{i\mu}$ et, donc, la forme des orbitales moléculaires. Pour le faire, il faut porter les valeurs de l'énergie dans les équations (4.62) et résoudre le système d'équations homogènes linéaires

$$(-5,5950 + 14,67)\, c_{11} - 6,4515 c_{21} = 0,$$

$$-6,4515 c_{11} + (-10,0835 + 14,67)\, c_{21} = 0.$$

On a donc $c_{11} = 0,7109 c_{21}$. En utilisant la condition de normalisation $c_{11}^2 + c_{21}^2 = 1$, on obtient les valeurs: $c_{11} = 0,5794$; $c_{21} = 0,8150$. Il est également possible de trouver les coefficients pour la seconde valeur énergétique (—1,0086) dans le développement de l'orbitale moléculaire selon les orbitales atomiques, mais dans notre cas on peut écrire immédiatement que $c_{12} = 0,8150$ et $c_{22} = -0,5794$, en utilisant les conditions

$$c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1;$$

$$c_{21}^2 + c_{22}^2 = 1$$

et étant donné que la seconde orbitale moléculaire doit présenter un nœud (voir le paragraphe 8.3). Evaluons maintenant les éléments de la matrice densité (8.38) en première approximation:

$$P_{11} = 2 \cdot 0,5794 \cdot 0,5794 = 0,6714;$$

$$P_{12} = 2 \cdot 0,5794 \cdot 0,8150 = 0,9444;$$

$$P_{22} = 2 \cdot 0,8150 \cdot 0,8150 = 1,3286.$$

Avec les valeurs obtenues de $P_{\mu\nu}$ on trouve les nouveaux $F_{\mu\nu}$:

$$F_{11} = -11,16 + 1/2 \cdot 0,6714 \cdot 11,13 + (1,3286 - 1)\, 8,583 = -4,6033 \text{ eV};$$

$$F_{12} = -2,16 - 1/2 \cdot 0,9444 \cdot 8,583 = -6,2129 \text{ eV};$$

$$F_{22} = -17,697 + 1/2 \cdot 1,3286 \cdot 15,227 + (0,6714 - 1)\, 8,583 = -10,4021 \text{ eV}.$$

Diagonalisons la nouvelle matrice:

$$\begin{vmatrix} -4{,}6033-\varepsilon & -6{,}2129 \\ -6{,}2129 & -10{,}4021-\varepsilon \end{vmatrix} = 0;$$

$$\varepsilon_1 = -14{,}3588 \text{ eV}; \quad \varepsilon_2 = -0{,}6466 \text{ eV}.$$

$$c_{11} = 0{,}5371; \quad P_{11} = 0{,}5770;$$

$$c_{22} = 0{,}8435; \quad P_{22} = 1{,}4230;$$

$$P_{12} = 0{,}9061.$$

Au cours de l'autocohérence on peut ne pas calculer les coefficients $c_{i\mu}$ pour les orbitales vacantes, car ils ne produisent aucun effet sur la matrice $P_{\mu\nu}$ et, donc, sur les valeurs des éléments matriciels de l'opérateur de Fock. En poursuivant l'autocohérence, on aboutit aux données figurées dans le *Tableau 47*.

La procédure d'autocohérence est poursuivie jusqu'à ce que $|\Delta P_{\mu\nu}|_{max}$ devienne inférieur à un nombre donné δ, dont la valeur est usuellement 10^{-4} ou 10^{-5}. Il y a des cas où la convergence est atteinte plus lentement, mais normalement 15 à 20 itérations suffisent pour une précision de l'ordre de 10^{-4}. Parfois les éléments de la matrice densité oscillent ou même ne tendent pas vers une limite (absence de convergence). Dans ces cas-là on a recours aux procédés spéciaux d'accélération et d'obtention de la convergence.

Calculons l'énergie d'atomisation du formaldéhyde. En substituant dans (9.9) les valeurs numériques, on a

$$-\Delta H = -\underbrace{40{,}557}_{E_\pi} + \underbrace{11{,}16}_{I_C} + \underbrace{17{,}697}_{I_O} + \underbrace{8{,}583}_{E_{\text{cœur}}} + E_{\sigma\text{-b}}.$$

L'énergie des liaisons σ est donnée par

$$E_{\sigma\text{-b}} = 2E_{C-H} + E_{C-O} = -4{,}4375\cdot 2 + \\ + \underbrace{3{,}9987}_{D_0}[1-\exp(\underbrace{1{,}395}_{r_0} - \underbrace{1{,}250}_{r})\underbrace{1{,}787}_{a_0}]^2 - 3{,}9987 = \\ = -12{,}5242 \text{ eV},$$

$$-\Delta H = -15{,}641 \text{ eV}.$$

La valeur expérimentale de $-\Delta H = -15{,}71$ eV. L'erreur de l'estimation théorique de ΔH est donc de 0,07 eV, soit 0,4 %.

Le calcul d'après Hückel avec les paramètres de Streitwieser donne pour le formaldéhyde les valeurs suivantes des éléments de la matrice densité: $P_{11} = 0{,}5530$; $P_{12} = 0{,}8943$; $P_{22} = 1{,}4470$. Ces quantités sont intermédiaires entre les valeurs de $P_{\mu\nu}$ correspondant à la troisième et à la quatrième itérations de la méthode de Pople ($\varepsilon = 10^{-2}$). La même situation s'observe normalement dans le cas de molécules plus complexes. C'est pourquoi on prend parfois

Tableau 47

Variations de ε_i, $P_{\mu\nu}$ et de l'énergie totale E de la molécule de formaldéhyde au cours de l'autocohérence

Numéro d'itération	ε_i	$P_{\mu\nu}$	E_π *)	$\mid \Delta P_{\mu\nu} \mid_{max}$ **)
1	-14,67 -1,0086	0,6714 1,3286 0,9444	-40,4483	0,3286
2	-14,3588 -0,6466	0,5770 1,4230 0,9061	-40,5439	0,0944
3	-14,197 -0,615	0,5668 1,4332 0,9014	-40,5462	0,0102
4	-14,178 -0,613	0,5408 1,4586 0,8882	-40,5503	0,0260
5	-14,1260 -0,6164	0,5326 1,4672 0,8839	-40,5526	0,0086
6	-14,1082 -0,6142	0,5294 1,4706 0,8824	-40,5564	0,0032
7	-14,1020 -0,6124	0,5282 1,4718 0,8817	-40,5568	0,0012
8	-14,0990 -0,6114	0,5276 1,4724 0,8813	-40,5570	0,0006
9	-14,0978 -0,6130	0,5275 1,4725 0,8813	-40,5571	0,0001

*) E_π est l'énergie électronique π, calculée selon (9.7).

**) $\mid \Delta P_{\mu\nu} \mid_{max}$ est la différence maximale entre les éléments de la matrice densité dans la n-ième et la $(n-1)$-ième itérations.

Tableau 48

Chaleurs d'atomisation de quelques hydrocarbures conjugués

Composé	Formule	ΔH, eV		Erreur	
		calculée	expéri-mentale	eV	%
Benzène		57,16	57,16	0	0
Naphtalène		90,61	90,61	0	0
Anthracène		123,89	123,93	-0,04	0,03
Diphényle		109,75	109,76	-0,01	0,01
Styrène		75,91	75,83	0,08	0,10
Stilbène		128,53	128,48	0,05	0,04
trans-Butadiène		42,05	42,05	0	0
cis-Butadiène		42,08	41,95	0,13	0,31
Azulène		89,46	89,19	0,27	0,30
Acénaphtylène		104,86	104,32	0,54	0,52
Fluoranthène		138,67	138,11	0,56	0,40

comme initiales les valeurs de $P_{\mu\nu}$ selon Hückel. Cette approche permet de gagner deux ou trois itérations et ne semble pas accélérer sensiblement la convergence.

9.4.2. Calcul des chaleurs d'atomisation des hydrocarbures coujugués, des polyènes et des hétérocycles

Le *Tableau 48* regroupe les valeurs calculées de la chaleur d'atomisation pour les hydrocarbures conjugués avec, en regard, les données expérimentales disponibles. A l'exception des quatre derniers composés, l'écart entre la valeur théorique et expérimentale est d'environ 0,03 eV (erreur approximative = 0,03 %). Pour le *cis*-butadiène, l'azulène, l'acénaphtylène et le fluoranthène la concordance est bien plus mauvaise: en moyenne, les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs expérimentales de 0,4 eV (0,4 %).

Cet écart considérable (erreur 10 fois plus grande) peut être expliqué par la présence dans ces molécules d'empêchements stériques (cas du *cis*-butadiène) ou de cycles contraints (azulène, acénaphtylène, fluoranthène). Suite à ces effets les molécules deviennent moins stables et les valeurs calculées des chaleurs d'atomisation dépassent les valeurs observées. Dans le cadre de la méthode PPP il est impossible de prendre en compte les contraintes dans les cycles ou les empêchements stériques: ce défaut des théories électroniques π est levé dans les méthodes prenant en compte tous les électrons de valence, telle MINDO/3.

Les chaleurs d'atomisation de certaines molécules conjugñées renfermant les hétéroatomes N et O sont données dans le *Tableau 49.*

La précision du calcul des chaleurs d'atomisation diminue sensiblement dans le cas des composés hétéroatomiques par rapport aux hydrocarbures conjugués, bien que restant assez élevée (pour l'énergie l'erreur moyenne est de 0,15 eV). Le plus souvent l'écart entre les valeurs calculées et observées ne dépasse pas l'erreur expérimentale. Notons que nombre de données thermochimiques relatives aux chaleurs de combustion des systèmes conjugués ont été obtenues il y a une vingtaine d'années, lorsque la technique de mesure était moins précise qu'actuellement.

Chaleurs de formation des polyènes. Des résultats très intéressants ont été tirés par Dewar du calcul de polyènes classiques (qui peuvent être décrits avec une seule structure de résonance). L'exemple en est fourni par les polyènes linéaires (I)

$$H_2C{=}CH{-}(CH{=}CH)_{n-1}{-}CH{=}CH_2$$

I

Si la conjugaison ne varie pas avec l'augmentation de n (les longueurs des liaisons simple et double demeurent inchangées), la

Tableau 49

Chaleurs d'atomisation de quelques molécules à hétéroatomes

Composé	Formule	ΔH, eV		Erreur	
		calculée	expéri-mentale	eV	%
Pyridine		51,87	51,79	0,08	0,15
Quinoléine		85,32	85,18	0,14	0,16
Pyrimidine		46,86	46,99	-0,13	0,28
Pyrrole		44,77	44,77	0	0
Indole		78,44	78,06	0,38	0,49
Furanne		41,56	41,52	0,04	0,10
Benzaldéhyde		68,51	68,27	0,24	0,35

chaleur de formation d'un polyène peut s'écrire sous forme de la somme :

$$\Delta H = (n+1)\, E_{C=C} + nE_{C-C} + (2n+4)\, E_{C-H} =$$
$$= n\,(E_{C=C} + E_{C-C} + 2E_{C-H}) + (E_{C=C} + 4E_{C-H}), \quad (9.20)$$

où $E_{C=C}$ est l'énergie de la double liaison dans le polyène ; E_{C-C} l'énergie de la liaison simple du polyène ; E_{C-H} l'énergie de la liaison C—H.

La chaleur de formation du polyène (I) doit être une fonction linéaire du nombre de motifs n. En effet, les résultats des calculs selon la méthode PPP dans la paramétrisation de Dewar montrent

que les liaisons des polyènes sont localisées et que leur énergie ne varie pratiquement pas avec la croissance de la chaîne de conjugaison (fig. 90).

L'énergie de la liaison C—H est égale à 4,4375 eV (voir le *Tableau 44*) ; cela permet de déterminer les énergies $E_{C=C}$ et E_{C-C} à l'aide de la courbe sur la figure 90. On découvre alors que l'énergie de la liaison C—C donnée dans le *Tableau 45* (3,9408 eV) est inférieure de 0,4 eV à celle de la liaison simple dans les polyènes. Pour expliquer cette différence, il faut se rappeler que les liaisons C—C polyéniques possèdent un ordre π assez élevé ($\sim$0,2) et sont plus courtes (1,46 Å) que les liaisons C—C pures (1,512 Å). D'autre part, selon les estimations théoriques, l'énergie des doubles liaisons $E_{C=C}$ est presque identique à l'énergie de la liaison éthylénique.

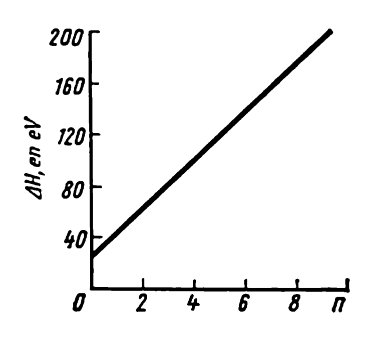


Fig. 90. Chaleurs d'atomisation ΔH en fonction de la longueur de la chaîne de conjugaison dans les polyènes.

Cette situation (linéarité de ΔH en fonction de n) est conservée dans les polyènes d'autres types. Ainsi, chez les radialènes (polyènes cycliques de formule C_nH_n où chaque carbone cyclique est lié par une double liaison à un groupe méthylène) l'énergie d'atomisation peut s'écrire comme

$$\Delta H = n\,(E_{C-C} + E_{C=C} + 2E_{C-H}). \quad (9.21)$$

La droite $\Delta H\,(n)$ pour les radialènes doit présenter une pente analogue à la pente de la droite correspondant aux polyènes linéaires, en passant par l'origine des coordonnées. Cela est confirmé par les résultats des calculs présentés sur la figure 90. Les composés II et III sont, respectivement, des radialènes à 3 et à 6 chaînons:

II III

Notons que la localisation des liaisons est moins prononcée dans le cas des polyènes non classiques: ceux, pour lesquels il existe plus d'une structure de résonance possible, tels les vinylogues du diméthylformamide (IV)

$$\rangle N-(CH=CH)_n-CH=O \qquad \rangle \overset{+}{N}=(CH-CH)_n=CH-O^-$$

IV a IV b

Néanmoins, les chaleurs de formation de ces composés sont également représentables en tant que somme des énergies de liaison, quoique la précision soit moins bonne ($\sim$2 à 3 kcal/mol, soit 8 à 12 kJ/mol).

9.5. ÉNERGIE DE RÉSONANCE D'APRÈS DEWAR. FORMULATION ACTUELLE DE L'AROMATICITÉ ET DE L'ANTIAROMATICITÉ

La constance des énergies et des longueurs des liaisons polyéniques ne veut pas dire que la conjugaison ne se fait pas à travers la liaison simple, mais indique seulement que la conjugaison provoque les mêmes variations énergétiques par liaison isolée dans tous les polyènes. Comme le montre le calcul, l'introduction d'atomes d'autres éléments (O, N, S, etc.) dans une molécule acyclique ne change pas cette situation. Par contre, si l'on calcule l'énergie d'atomisation d'une molécule cyclique (celle de benzène, par exemple) selon le schéma additif

$$\Delta H_{\text{th}} = 3E_{\text{C=C}} + 3E_{\text{C-C}} + 6E_{\text{C-H}} = 56{,}29 \text{ eV},$$

la valeur obtenue s'écartera de la valeur expérimentale ($\Delta H_{\text{exp}} = 57{,}16$ eV) de 0,87 eV, ce qui fait quelque 20 kcal/mol (84 kJ/mol).

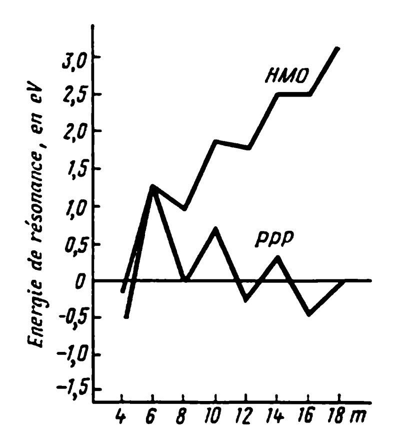
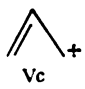


Fig. 91. Energie de résonance de Dewar des polyméthines C_mH_m en fonction de m.

Selon Dewar, l'*énergie de résonance* est égale à la différence entre l'énergie de formation du composé conjugué donné et l'énergie du polyène classique correspondant. En d'autres termes, l'énergie de résonance caractérise le degré de stabilisation d'un système cyclique par rapport au composé à chaîne ouverte correspondant (possédant le même nombre de carbones conjugués). Soulignons que la structure de référence n'est pas obligatoirement un polyène à liaisons simples et doubles pures, mais celui, dont l'énergie totale est minimale. Ainsi, l'énergie de résonance du cation cyclopropényle Va est calculée par rapport au cation allyle délocalisé Vb et non à la structure localisée Vc:







Les composés pour lesquels l'énergie de résonance dewarienne est positive sont *aromatiques*. Les corps *antiaromatiques* et *non aromatiques* possèdent, respectivement, les énergies de résonance négative et nulle (à 1-2 kcal/mol près).

Vérifions le bien-fondé de la règle d'aromaticité de Hückel ($4n + 2$) à l'aide de la méthode PPP qui est plus stricte. La figure 91

Tableau 50

Energies de résonance de quelques hydrocarbures benzoïdes (B) et non benzoïdes (NB)

Composé	Formule	Energie de résonance, eV	
		HMO *)	PPP
Benzène (B)		0,869	0,869
Naphtalène (B)		1,599	1,323
Anthracène (B)		2,308	1,600
Phénanthrène (B)		1,499	1,933
Azulène (NB)		1,460	0,169
Butalène (NB)		0,721	-0,274
Fulvène (NB)		0,639	0,047
Fulvalène (NB)		1,217	0,109

*) Pour la technique HMO l'intégrale de résonance β a été choisie telle qu'on obtient l'énergie de résonance correcte (coïncidant avec le résultat de la méthode PPP) pour le benzène ($\beta = -0,44$ eV).

donne les valeurs de l'énergie de résonance dewarienne pour les polyméthines C_mH_m (m étant un nombre pair) comparées aux résultats du calcul des énergies de délocalisation selon la méthode HMO.

La méthode HMO et la méthode PPP conduisent à deux conclusions qualitativement différentes. La méthode de Hückel stipule qu'avec la croissance de m la différence entre les énergies de résonance des annulènes à $m = 4n + 2$ et à $m = 4n$ s'approche de zéro, alors que l'énergie de résonance augmente constamment. Selon la méthode PPP, l'énergie de résonance diminue avec la croissance de m; elle est positive pour $m = 18$ et l'annulène-[18] est donc aromatique, tandis que pour $m = 30$ cette énergie est négative, d'où l'antiaromaticité de l'annulène-[30], bien qu'il vérifie la règle de Hückel ($n = 7$). La règle de Hückel n'est donc valable que pour $n = 1$ à 4. Pour les n plus grands les composés à $(4n + 2)$ électrons π ne sont pas aromatiques.

On a regroupé dans le *Tableau 50* les énergies de résonance de quelques hydrocarbures benzoïdes et non benzoïdes, calculées selon les méthodes PPP et HMO.

La méthode HMO reproduit correctement la croissance de l'aromaticité lors de l'annélation et ses résultats sont satisfaisants pour les hydrocarbures benzoïdes. Mais en ce qui concerne les hydrocarbures non benzoïdes, les résultats obtenus par cette technique ne concordent pas, même qualitativement, avec les données de la méthode PPP. Le calcul d'après Hückel conduit à la conclusion erronée, selon laquelle l'énergie de résonance dewarienne serait presque la même pour les hydrocarbures benzoïdes et non benzoïdes. Les données de la méthode PPP prédisent une très faible énergie de résonance pour les hydrocarbures non benzoïdes, l'énergie calculée étant négative dans le cas de certains composés (butalène, pentalène).

Notons que l'énergie de résonance dewarienne n'est pas une quantité additive, lorsque le nombre de cycles benzéniques annelés augmente. Ainsi, l'énergie de résonance du naphtalène dépasse celle du benzène de 50 % et non de 100 %. L'énergie de résonance est fonction de la nature de l'annélation : ses valeurs pour l'anthracène et pour le phénanthrène sont différentes : respectivement, 1,600 et 1,933 eV.

9.5.1. Energie de résonance pour les états excités

Il est possible de déterminer l'énergie de résonance dewarienne non seulement pour l'état fondamental, mais aussi pour les états excités : en particulier, pour l'état triplet. L'énergie de résonance de l'état triplet inférieur $\pi\pi^*$ d'un hydrocarbure cyclique est trouvée en tant que différence entre l'énergie de l'état $\pi\pi^*$ de l'hydrocarbure

cyclique et celle de l'état $\pi\pi^*$ excité du polyène comportant le même nombre de carbones.

Cette détermination est facile à utiliser, car la plus stable conformation des polyènes dans l'état triplet présente une liaison C=C interne tournée de 90° et l'énergie d'un tel triplet est tout simplement la somme des énergies de deux chaînes de radicaux libres correspondantes réunies entre elles par une liaison « pure » C (sp^2)—C (sp^2).

Le calcul de l'énergie de résonance pour les états $\pi\pi^*$ de polyméthines a montré que la règle d'aromaticité de Hückel n'est plus la même dans l'état triplet. Sont aromatiques les annulènes à $4n$ électrons π; ceux à $4n + 2$ électrons π sont antiaromatiques. Les énergies de résonance des états triplets de quelques hydrocarbures conjugués sont données dans le *Tableau 51.*

Tableau 51

Energies de résonance des états triplets de quelques hydrocarbures conjugués

Composé	Formule	Energie de résonance, eV	Composé	Formule	Energie de résonance, eV
Benzène (B)		-0,534	Fulvène (NB)		0,169
Naphtalène (B)		-0,065	Cyclobutadiène (B)		0,613
Anthracène (B)		0,209	Cyclooctatétraène (B)		0,769
Azulène (NB)		0,169	Butalène (B)		0,600

Contrairement à ce qui est observé dans l'état fondamental, l'énergie de résonance des hydrocarbures benzoïdes est ici inférieure à celle des hydrocarbures non benzoïdes. Les composés à $(4n + 2)$ électrons π possèdent une énergie de résonance négative. La réactivité des états excités doit présenter des écarts considérables par rapport à l'état fondamental.

9.6. CALCUL DES CARACTÉRISTIQUES GÉOMÉTRIQUES DES MOLÉCULES

La structure géométrique d'une molécule dans l'état fondamental se calcule en déterminant le minimum de l'énergie totale en fonction des longueurs de liaison et des angles de valence. Il existe un autre procédé, plus simple, mais moins strict. En posant que les angles de valence des composés conjugués sont proches de 120° (l'étude aux rayons X confirme que les écarts n'excèdent pas 3 à 4°), on peut calculer les longueurs de liaison à l'aide de la relation (8.60). Dans les cas où les calculs ont été effectués par deux procédés avec la minimisation directe de l'énergie et selon la relation ordre de liaison — longueur de liaison (8.60), les différences moyennes entre ces deux résultats ont été de l'ordre de 0,001 à 0,002 Å.

Dans le *Tableau 52* sont données les longueurs de liaison calculées pour une série d'hydrocarbures et de systèmes hétéroatomiques, ainsi que les valeurs expérimentales disponibles. L'erreur dans le calcul des longueurs de liaison est de 0,01 Å, alors que la précision expérimentale varie entre 0,01 et 0,04 Å.

La relation (8.60) est également utilisable dans le calcul de la structure géométrique des états excités. On calcule alors l'ordre de liaison dans l'état excité et on le reporte dans la relation (8.60). Les données expérimentales sur la géométrie des états excités sont très peu nombreuses, étant difficiles à obtenir. Or, leur connaissance s'impose dans le cadre de l'étude des mécanismes de la désactivation de l'excitation électronique, ainsi que pour la détermination de la réactivité qui présente habituellement de grands écarts par rapport à l'état fondamental.

Ainsi, par exemple, les caractéristiques géométriques du cyclobutadiène dans l'état triplet diffèrent notablement de celles de l'état fondamental, où la configuration la plus stable correspond au rectangle avec la différence entre les longueurs de liaison égale à 0,174 Å. Dans l'état triplet le cyclobutadiène est stable sous la forme du carré, dont le côté est égal à 1,43 Å. Dans l'état triplet du cyclooctatétraène toutes les liaisons sont aussi de même longueur (1,41 Å), alors que dans l'état fondamental la différence atteint 0,12 Å. L'aromaticité des états excités du cyclobutadiène et du cyclooctatétraène se définit tant par l'énergie de résonance que par sa structure géométrique.

Les indices de réactivité de la méthode PPP sont analogues, dans les grandes lignes, aux indices de la méthode HMO. La technique PPP, plus stricte et précise, conduit aux meilleurs résultats en ce qui concerne la répartition de la densité électronique, la forme des dernières orbitales moléculaires occupées et des premières OM vacantes, etc., ses données étant donc préférables. En outre, cette méthode permet de calculer l'énergie de localisation en unités éner-

Tableau 52

Comparaison des longueurs de liaison calculées et expérimentales des molécules conjuguées

Composé	Liaison	Longueur de liaison, Å	
		calculée	expérimentale
benzène (1, 2)	1—2	1,397	1,397
naphtalène (1, 2, 3, 4, 5)	1—2 2—3 3—4 1—5	1,428 1,373 1,423 1,403	1,421 1,363 1,415 1,418
cyclobutadiène (1, 2, 3)	1—2 2—3	1,388 1,512	—
pyrazine (N, 1, 2, N 3)	1—2 2—3	1,398 1,333	1,388 1,334
furanne (O 1, 2, 3, 4)	1—2 2—3 3—4	1,364 1,351 1,450	1,371 1,354 1,440
p-benzoquinone (O 1, 2, 3, 4, =O)	1—2 2—3 3—4	1,256 1,471 1,348	1,222 1,477 1,322

gétiques (et non en unités relatives), ce qui donne la possibilité de comparer d'une façon plus certaine la réactivité des différentes positions non seulement d'une même molécule, mais aussi de molécules différentes.

9.7. CALCUL DES PROPRIÉTÉS MOLÉCULAIRES DANS LES ÉTATS ÉLECTRONIQUES EXCITÉS PAR LA MÉTHODE PPP

En absorbant un quantum de lumière, la molécule passe à un état électronique excité, où ses propriétés telles que la géométrie, la distribution électronique, la réactivité, etc., subissent de graves changements. C'est ainsi que la molécule de formaldéhyde $H_2C{=}O$, plane dans l'état fondamental, passe en s'excitant à une structure pyramidale avec l'angle extraplan de 35°. Le moment dipolaire de l'amino-4 nitro-4′ styrolène est égal à 6,8 D dans l'état fondamental et devient 28,5 D dans le premier état excité singulet, signe d'une redistribution importante de la densité électronique. Dans le naphtalène la position α est 50 fois plus réactive que la position β. Après l'excitation la réactivité de ces deux positions est nivelée.

La mesure des caractéristiques physico-chimiques dans les états excités se heurte à d'importantes difficultés expérimentales qui sont principalement liées à la très courte durée de vie de ces états ($\sim 10^{-8}$ à 10^{-9} s pour les niveaux singulets et 10^{-2} à 10 s pour les triplets).

Inutile donc d'insister sur l'importance de l'étude théorique de la distribution électronique et des caractéristiques énergétiques des états excités. Nous ne nous attarderons ici que sur le calcul des spectres électroniques d'absorption.

Les spectres électroniques d'absorption sont une des principales méthodes physiques d'étude où la chimie quantique semi-empirique puise les données expérimentales qui servent à ajuster les paramètres et à contrôler la précision des calculs. De son côté, l'interprétation des spectres électroniques (attribution des bandes d'absorption ou d'émission observées à tel ou tel type de transitions intramoléculaires, analyse de la redistribution de la densité électronique lors de l'excitation, etc.) nécessite un calcul quanto-chimique. C'est cette interdépendance qui est à l'origine du fait que les spectres électroniques d'absorption des systèmes conjugués sont la grandeur observée le plus précisément calculée à l'aide de la méthode PPP.

Il est à noter qu'un réaménagement important de la structure géométrique par l'excitation, comme c'est le cas du formaldéhyde, n'est normalement caractéristique que de petites molécules (3 à 5 atomes). Dans les molécules de grande taille et, particulièrement, dans les systèmes conjugués, le quantum lumineux absorbé, dont l'énergie est de 2 à 10 eV, ne modifie que bien légèrement la structure

de la molécule entière, seules les longueurs de liaison variant de 0,05 à 0,10 Å. Dans la suite de notre exposé nous poserons donc que la géométrie de l'état excité ne diffère en rien de celle de l'état fondamental.

9.7.1. Caractéristiques expérimentales et types des transitions électroniques

Caractéristiques expérimentales. On caractérise un spectre d'absorption par le rapport intensité de la lumière (I) ayant traversé la solution — intensité de la lumière incidente (I_0). Ce rapport est soumis à la loi de Lambert et Beer:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon lc}, \qquad (9.22)$$

où ε est le coefficient d'extinction; c, la concentration de la solution; l, la longueur de la cuvette.

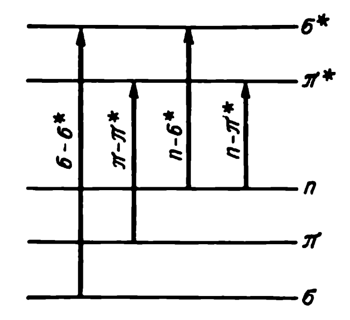


Fig. 92. Types de transitions électroniques.

Le spectre d'absorption enregistré avec un spectrophotomètre ordinaire se compose, d'habitude, de plusieurs bandes. Une bande d'absorption est caractérisée par sa forme, l'intensité et la fréquence ou la longueur d'onde, répondant au plus grand coefficient d'extinction.

L'intensité d'une bande est fonction du coefficient d'extinction ε ou, plus précisément, de la force d'oscillateur f qui est proportionnelle à la caractéristique intégrale de la bande

$$f = 4{,}32\cdot 10^{-9}\int \varepsilon(\nu)\, d\nu, \qquad (9.23)$$

où ν est la fréquence de transition en cm^{-1}.

Pour la plupart des transitions permises se vérifie bien la relation

$$\lg \varepsilon = \lg f + 4. \qquad (9.24)$$

La force d'oscillateur est une quantité sans dimensions, proche de l'unité pour les transitions permises, tandis que $\varepsilon_{max} \approx 10^4$.

Types de transitions électroniques. Toute bande d'absorption est liée à une transition électronique. On peut dégager trois types d'orbitales moléculaires d'une molécule plane: σ, π et n *). La figure 92 montre la disposition relative des niveaux énergétiques des orbitales σ, π et n, ainsi que les types possibles de transitions

*) Cette notation correspond aux orbitales non liantes; ce sont le plus souvent les orbitales des paires électroniques non partagées.

électroniques. Les transitions σ-π^* et π-σ^* sont interdites par les règles de sélection. Les transitions n-π^* sont peu intenses, $\varepsilon_{max} = 10$ à 100.

On observe, dans la plupart des molécules conjuguées, l'ordre énergétique suivant des orbitales: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$. Mais il y a des cas où le niveau de la plus haute orbitale moléculaire occupée de type π est placé plus haut que le niveau de l'orbitale n; alors l'absorption grandes ondes sera déterminée par la bande π-π^* et non n-π^*.

9.7.2. Calcul des caractéristiques des états excités

La fonction d'onde des états excités singulets et triplets, résultant de la transition d'un électron d'une orbitale Φ_i à une orbitale φ_k a la forme (voir le paragraphe 4.5.3):

$$\begin{aligned} {}^{1,3}\Phi_{i\to k} = \left(\frac{1}{\sqrt{(2n)!}}\right) [\det\{\varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\ldots \\ \ldots \varphi_i(2i-1)\,\bar{\varphi}_k(2i)\ldots \bar{\varphi}_n(2n)\} \pm \\ \pm \det\{\varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\ldots \bar{\varphi}_i(2i-1)\,\varphi_k(2i)\ldots \bar{\varphi}_n(2n)\}]. \end{aligned} \qquad (9.25)$$

Les signes + et — correspondent, respectivement, aux configurations singulète et triplète. En portant les fonctions (9.25) dans l'expression de l'énergie totale (1.35), on obtient l'énergie d'un état excité de multiplicité donnée. La différence entre les énergies totales des états fondamental et excité correspond à l'énergie de transition et peut être comparée aux caractéristiques énergétiques observées expérimentalement.

La configuration unique, représentée par l'équation (9.25), constitue, dans le cas général, une mauvaise approximation de l'état excité. En règle générale, une seule configuration ne décrit d'une façon satisfaisante que les propriétés des niveaux inférieurs singulet et triplet. Dans la plupart des cas on écrit la fonction d'onde d'un état excité sous forme de la combinaison linéaire de plusieurs spin-configurations déterminées du type (9.25) de multiplicité donnée:

$$\Psi = \sum_{i,k} T_{i\to k}\Phi_{i\to k}. \qquad (9.26)$$

On peut trouver les coefficients $T_{i\to k}$ en utilisant le principe variationnel (méthode d'interaction de configuration, paragraphe 4.4). Les orbitales φ_i sont de type Hartree-Fock, ce qui permet d'écrire les éléments de matrice $\langle\Phi_{i\to k} \mid H^\pi \mid \Phi_{j\to l}\rangle$ *), par exemple, pour

*) H^π est l'hamiltonien moléculaire d'électrons π.

le singulet, sous la forme

$$\langle {}^1\Phi_{i\to k}|\mathbf{H}^\pi|{}^1\Phi_{j\to l}\rangle \equiv H_{i\to k,\, j\to l} = \\ = \delta_{ij}\delta_{kl}E_0 + \delta_{kl}\varepsilon_k - \delta_{ij}\varepsilon_i - (jk/il) + 2\,(jk/li). \qquad (9.27)$$

Dans le cas des excitations triplètes le dernier terme de (9.27) est absent.

Dans l'approximation du recouvrement différentiel nul les intégrales $(ij|kl)$ ont la forme

$$(ij|kl) = \sum_{\mu,\,\nu} c_{\mu i}c_{\mu k}c_{\nu i}c_{\nu l}\gamma_{\mu\nu}. \qquad (9.28)$$

En soustrayant de (9.27) l'énergie de l'état fondamental E_0 et en tenant compte de (9.28), les éléments matriciels $H_{i\to k,\ j\to l}$ s'écrivent

$$H_{i\to k,\, j\to l} = \delta_{ij}\delta_{kl}\,(\varepsilon_k - \varepsilon_i) + \\ + \sum_{\mu,\,\nu} [2\,(1-f)\, c_{\mu j}c_{\mu l}c_{\nu i}c_{\nu k} - c_{\mu j}c_{\mu i}c_{\nu k}c_{\nu l}]\,\gamma_{\mu\nu}, \qquad (9.29)$$

où f est une constante égale à 0 pour les excitations singulètes et à 1 pour les excitations triplètes.

PROBLÈME 9.1. Déduire les expressions (9.28) et (9.29).

La matrice construite à partir d'éléments (9.29) est dite *matrice d'interaction de configuration*. Sa diagonalisation permet d'obtenir l'énergie des transitions spectrales et les coefficients $T_{i\to k}$. On peut calculer l'intensité d'une transition, si l'on connaît le carré du moment dipolaire de transition $\vec{D}$:

$$f = 1{,}085\cdot 10^{11}\nu\, |\vec{D}|^2, \qquad (9.30)$$

où

$$D^2 = D_x^2 + D_y^2; \qquad (9.31)$$

$$D_x = \sqrt{2}\sum_{i,\,k}\sum_{\nu} T_{i\to k}c_{\nu i}c_{\nu k}x_\nu. \qquad (9.32)$$

Une transition électronique peut ne pas être permise pour toutes les composantes du moment dipolaire. Des cas sont possibles où une des projections du moment dipolaire de transition (sur l'axe des x, par exemple) est égale à zéro. Si les molécules sont orientées d'une façon déterminée (sous l'action d'un champ électrique ou magnétique, dans les cristaux, etc.), l'absorption de la lumière dépendra dans une large mesure de sa polarisation. D'où encore une caractéristique

expérimentale de la bande d'absorption, la polarisation de transition. Quantitativement, la polarisation de transition est définie par l'angle α tiré de

$$\operatorname{cotg} \alpha = \frac{D_x}{D_y}. \tag{9.33}$$

Une caractéristique importante de la molécule excitée est la répartition de la densité électronique. Les éléments de la matrice densité $P_{\mu\nu}$ pour un état excité sont aisément calculés comme

$$^{1,3}P_{\mu\nu} = P^0_{\mu\nu} + \sum_{i,\,k} {}^{1,3}T^2_{i\to k}\,(c_{\mu k}c_{\nu k} - c_{\mu i}c_{\nu i}), \tag{9.34}$$

où $P^0_{\mu\nu}$ sont les éléments de la matrice densité pour l'état fondamental.

Comme l'ont montré de nombreuses études, un bon calcul des spectres nécessite la prise en compte, dans le développement (9.26), de 20 à 25 configurations monoexcitées. Le fait d'augmenter le nombre de configurations considérées ou de faire entrer en ligne de compte les configurations biexcitées se répercute sur l'intensité des transitions et sur la répartition de la densité électronique, sans affecter les caractéristiques énergétiques.

Notons encore que les états singulet et triplet possèdent des énergies de corrélation différentes et il est donc impossible de calculer simultanément avec une bonne précision les énergies des états singulet et triplet à l'aide d'un seul jeu d'intégrales de résonance β. C'est pourquoi dans le calcul des excitations triplètes on se sert usuellement de valeurs de β spécialement étalonées.

9.7.3. Confrontation de l'expérience et du calcul

La figure 93 illustre la précision de l'estimation théorique de l'énergie et de l'intensité des transitions dans les molécules d'aniline, de phénol et d'hydroquinone. Outre les transitions singulet-singulet, les courbes spectrales présentées révèlent l'existence d'une absorption singulet-triplet, interdite par les règles de sélection selon le spin, mais se manifestant avec une faible intensité dans les solvants qui renferment des atomes lourds, tels atomes d'iode, qui accentuent les effets d'interaction spin-orbite. La position des droites verticales correspond aux énergies de transition calculées, leur hauteur étant proportionnelle à l'intensité calculée de l'absorption.

Comme il découle de la figure 93, la méthode PPP fournit une très bonne description de la courbe d'absorption expérimentale. La précision atteint 0,1 à 0,2 eV (3 à 5%) dans l'évaluation de l'énergie

des transitions singulet-singulet; pour l'intensité la concordance est habituellement moins bonne, l'erreur pouvant aller jusqu'à 40 à 50 %.

Les composés que nous avons choisis ne présentent que les bandes d'absorption π-π^* ; les excitations n-π^* et σ-π^* ne peuvent être

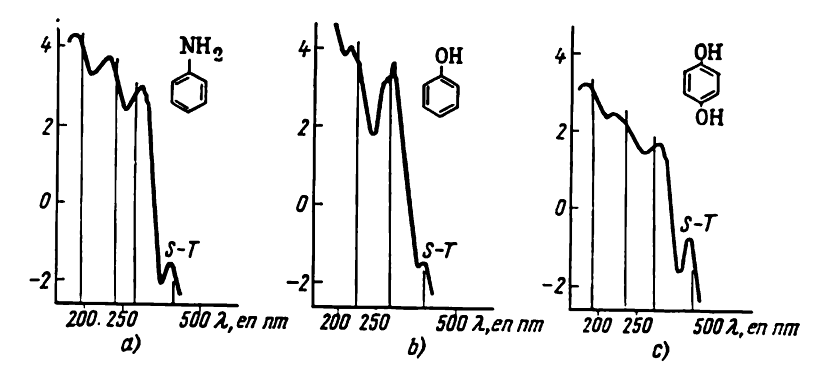


Fig. 93. Spectres d'absorption des molécules d'aniline (*a*), de phénol (*b*) et d'hydroquinone (*c*).

calculées par la méthode PPP. Là où les états excités n-π^* ne sont pas à exclure (pyridine, furfurol, etc.), l'interprétation des spectres se fera dans le cadre de la technique CNDO/S (voir le paragraphe 12.1.5).

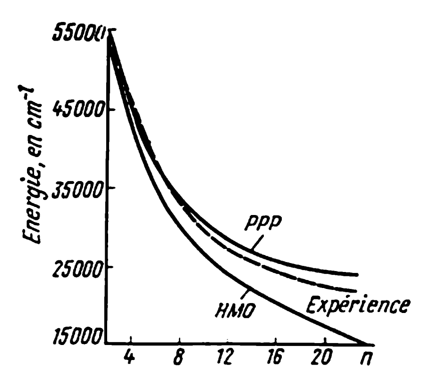


Fig. 94. Spectres d'absorption expérimentaux et théoriques des polyènes.

Le calcul des polyènes de forme générale ($C_{2N}H_{2N+2}$) constitue une bonne preuve de la supériorité qualitative de la méthode PPP comparée à la technique HMO en ce qui concerne l'interprétation des spectres. Le calcul selon HMO (paragraphe 8.3.4) conduit à penser que l'énergie de l'absorption grandes ondes s'approche de zéro, lorsque $N \to \infty$ et cela fait espérer que l'obtention de matériaux à conductivité élevée est possible. Cependant, les données expérimentales, disponibles pour les N de 1 à 10, témoignent que l'écart énergétique tend vers une limite assez considérable, de l'ordre de 2,5 eV. Sur la figure 94 les énergies expérimentales des transitions à l'état excité singulet pour les polyènes ($C_{2N}H_{2N+2}$) sont confrontées aux résultats théoriques (méthodes HMO et PPP).

A la différence de la technique HMO, la méthode de Pariser-Parr-Pople prédit correctement l'asymptotique de l'absorption grandes ondes avec la croissance de la chaîne polyénique.

Les diagrammes moléculaires ci-dessous qui montrent l'état fondamental et le premier état excité singulet de l'amino-4 nitro-4′ styrolène témoignent d'une redistribution notable de la densité électronique lors de l'excitation:

S_0 $\mu_\pi = 4{,}42$ D

S_1 $\mu_\pi^* = 32{,}8$ D .

CHAPITRE 10

MÉTHODE DE HÜCKEL ÉTENDUE

La méthode de Hückel étendue (EHT ou EHMO *)) a été proposée en 1963 par R. Hoffmann **), aussi figure-t-elle souvent dans la littérature sous le nom de méthode de Hoffmann. Cette théorie conserve les approximations essentielles de la simple méthode de Hückel, mais prend en considération toutes les orbitales *de valence*, aussi bien de type π que de type σ.

10.1. SCHÉMA GÉNÉRAL DE LA MÉTHODE EHMO. PARAMÉTRISATION

Du point de vue formel, les équations EHMO coïncident avec les équations de Roothaan (4.62):

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0; \tag{10.1}$$

$$| F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu} | = 0. \tag{10.2}$$

Toutefois les éléments matriciels $F_{\mu\nu}$ de ces équations ne sont pas calculés de façon exacte, mais remplacés par des paramètres empiriques ou approchés par des relations ajustées qui comprennent ces paramètres. Ainsi, les éléments diagonaux $F_{\mu\mu}$ sont posés égaux aux potentiels d'ionisation des électrons de valence correspondants, pris avec le signe contraire:

$$F_{\mu\mu} = -I_{\mu}. \tag{10.3}$$

Le calcul des éléments non diagonaux $F_{\mu\nu}$ est fait selon plusieurs formules:

1) Wolfsberg-Helmholtz:

$$F_{\mu\nu} = 0{,}5K\,(F_{\mu\mu} + F_{\nu\nu})\,S_{\mu\nu}, \tag{10.4}$$

où, normalement, $K = 1{,}75$;

---

*) EHT = Extended Hückel Theory; EHMO = Extended Hückel MO.

**) Hoffmann R. J. (né en 1937): chimiste américain, connu par ses travaux de chimie quantique. Il a formulé, en collaboration avec R. Woodward, les règles de conservation de la symétrie orbitale.

2) Cussack:

$$F_{\mu\nu} = 0,5\,(2 - |S_{\mu\nu}|)\,S_{\mu\nu}\,(F_{\mu\mu} + F_{\nu\nu})\,; \tag{10.5}$$

3) Ballhausen-Grey:

$$F_{\mu\nu} = K\,(F_{\mu\mu}F_{\nu\nu})^{1/2}\,S_{\mu\nu}. \tag{10.6}$$

On applique le plus souvent les formules (10.3) et (10.4). Dans ces formules l'intégrale de recouvrement $S_{\mu\nu}$ est calculée d'une manière précise avec des orbitales atomiques de Slater, dont les exponentielles des parties radiales peuvent être choisies dans les diverses sources (voir le paragraphe 3.4). La prise en compte de l'intégrale de recouvrement constitue une distinction importante de la méthode EHMO par rapport à la technique HMO simple. Vu que les intégrales $S_{\mu\nu}$ dépendent de la distance séparant les centres atomiques, ainsi que de leur orientation relative, la méthode EHMO inclut, sous une forme explicite, la dépendance des caractéristiques énergétiques et des distributions électroniques de la géométrie moléculaire.

Les potentiels d'ionisation des électrons de valence de l'atome sont choisis à partir de données expérimentales. Le *Tableau 53* donne les potentiels d'ionisation des électrons de valence pour quelques éléments de la classification périodique de Mendéléïev.

Tableau 53

Potentiels d'ionisation des états électroniques de valence pour quelques atomes des deuxième et troisième périodes, en eV

Atome	Couche *s*	Couche *p*	Couche *d*	Atome	Couche *s*	Couche *p*	Couche *d*
H	13,60	—	—	O	35,30	17,28	—
Li	5,34	—	—	F	39,00	18,20	—
Be	8,41	—	—	Si	14,68	8,08	1,79
B	13,45	8,43	—	P	20,20	12,49	2,50
C	21,43	11,42	—	S	20,08	13,32	2.01
N	27,50	14,49	—				

L'énergie totale d'une molécule à couche électronique fermée est calculée comme la double somme des énergies des orbitales moléculaires occupées:

$$E = 2\sum_{i=1}^{\text{occ.}} \varepsilon_i. \tag{10.7}$$

Soulignons de nouveau que la formule de l'énergie totale (10.7) de la méthode EHMO ne tient pas compte des termes de l'interaction électronique et nucléaire.

PROBLÈME 10.1. Démontrer qu'il est possible de faire le calcul de l'énergie totale en EHMO d'après la formule

$$E=2\sum_{i=1}^{\text{occ.}}\sum_{\mu}c_{i\mu}^2H_{\mu\mu}+2\sum_{i=1}^{\text{occ.}}\sum_{\mu}\sum_{\nu(\neq\mu)}c_{i\mu}c_{i\nu}H_{\mu\nu}.$$

10.2. ANALYSE SELON MULLIKEN DES POPULATIONS ÉLECTRONIQUES DES ATOMES ET DES LIAISONS

Dans les méthodes de calcul tenant compte de l'intégrale de recouvrement $S_{\mu\nu}$ la description de la densité électronique répartie à l'intérieur d'une molécule (ion, radical) nécessite l'emploi de formules donnant la charge électronique sur l'atome et l'ordre de liaison entre atomes, autres que (8.36) et (8.38).

Soit une orbitale moléculaire normalisée φ_i d'une molécule diatomique AB:

$$\varphi_i = c_{i\mu}\chi_{i\mu} + c_{i\nu}\chi_{i\nu}, \quad \text{où} \quad \mu \in A, \quad \nu \in B.$$

En élevant φ_i au carré et en intégrant au volume total, on obtient la formule

$$1 = c_{i\mu}^2 + 2c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu} + c_{i\nu}^2.$$

Après avoir multiplié les deux membres de cette égalité par $n(i)$, nombre d'électrons occupant l'i-ième orbitale moléculaire égal à 0, 1 ou à 2, il vient

$$n(i) = n(i)(c_{i\mu}^2 + c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu}) + n(i)(c_{i\nu}^2 + c_{i\nu}c_{i\mu}S_{\mu\nu}),$$

où la première parenthèse est la contribution de l'i-ième OM à la densité électronique sur l'atome A et la seconde parenthèse est la contribution relative à l'atome B.

La grandeur $n(i)2c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu}$ est dite *charge de recouvrement*. Ce terme n'est pas pris en compte par les méthodes HMO, PPP, CNDO et autres qui utilisent l'approximation du recouvrement différentiel nul.

Mulliken a proposé, pour le cas général, les formules permettant le calcul de la *population électronique de l'orbitale* μ de l'atome A (population orbitale)

$$P_{\mu\mu}=2\sum_{i=1}^{\text{occ.}}(c_{i\mu}^2+\sum_{\nu\notin A}c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu}), \quad \mu\in A \tag{10.8}$$

et de la *population électronique totale* de l'atome A (*population atomique totale*)

$$P_A=2\sum_{i=1}^{\text{occ.}}(\sum_{\mu\in A}c_{i\mu}^2+\sum_{\mu\in A}\sum_{\nu\notin A}c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu}). \tag{10.9}$$

Pour caractériser la liaison entre deux orbitales atomiques μ et ν, appartenant, respectivement, aux atomes A et B, ainsi que celle entre deux atomes A et B, Mulliken a proposé de trouver la *population interorbitale* de la liaison

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ.}} c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu}, \quad \mu \in \text{A}, \quad \nu \in \text{B} \tag{10.10}$$

et la *population totale de la liaison*

$$P_{\text{AB}} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ.}} \sum_{\mu \in \text{A}} \sum_{\nu \in \text{B}} c_{i\nu} c_{i\mu} S_{\mu\nu}. \tag{10.11}$$

Cette dernière caractérise la solidité de la liaison reliant deux atomes A et B. Les formules (10.8) à (10.11) ont été déduites sans recourir nulle part aux approximations EHMO; cette analyse est donc valable pour toute méthode LCAO, y compris les méthodes *ab initio.*

PROBLÈME 10.2. Démontrer les relations (10.8) et (10.9).

PROBLÈME 10.3. Faire le calcul EHMO de la structure électronique d'une molécule hypothétique HH*, où H* serait un « hydrogène » au potentiel d'ionisation de 20 eV et à l'exponentielle orbitale valant 1,2 (poser $R_{\text{H}-\text{H*}}$ égale à 1,0 Å).

10.3. JUSTIFICATION ET LIMITES DE LA MÉTHODE EHMO

En dépit des importantes hypothèses simplificatrices faites en déduisant les équations de base de la méthode EHMO (10.1) à (10.7), cette méthode est tout à fait justifiable (Allen, Coulson et al.).

Pour les molécules présentant une répartition uniforme de la charge sur tous les atomes, l'électronégativité de ces derniers étant voisine (usuellement, la différence ne doit pas dépasser la valeur de 1,4 dans l'échelle de Pauling), les éléments matriciels $F_{\mu\nu}$ sont représentés sous la forme

$$F_{\mu\nu} \sim \text{const}\ S_{\mu\nu}. \tag{10.12}$$

Dans ce cas l'énergie de répulsion électrostatique des noyaux [troisième terme dans la formule (4.53)] est approximativement égale à l'énergie d'interaction électronique [second terme dans (4.53)] et l'énergie moléculaire totale (4.53) est bien approchée par la somme des énergies orbitales de tous les électrons. La courbe de l'énergie totale de la molécule (4.53) est alors presque parallèle à la courbe de la double somme des énergies orbitales (10.7), ce qui est illustré par la figure 95. Par conséquent, les énergies relatives (telles les énergies conformationnelles) doivent correspondre d'une façon satisfaisante aux valeurs de E, calculées selon la formule (10.7).

Si, au contraire, l'électronégativité varie sensiblement d'un atome à l'autre et la répartition de la charge électronique n'est pas uniforme, il existe un écart considérable entre les énergies d'inter-

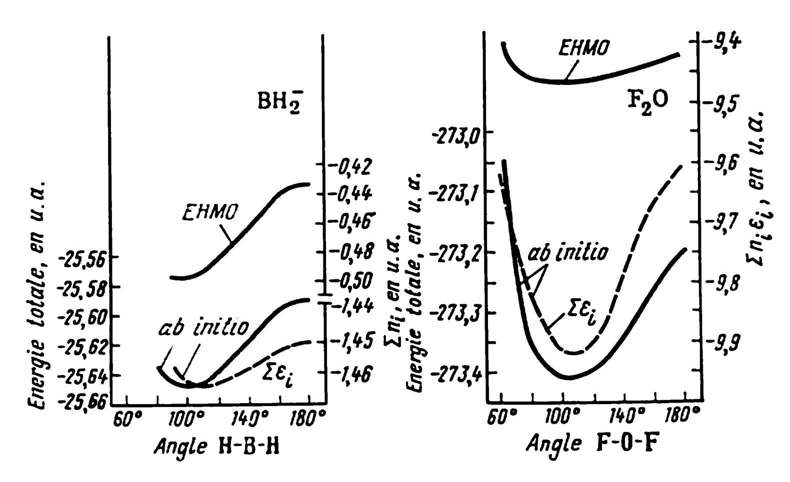


Fig. 95. Comparaison des calculs EHMO et *ab initio* de l'énergie totale des molécules BH_2 et F_2O en fonction de l'angle de valence. La différence d'électronégativités entre B et H $\Delta\chi = 0{,}1$; pour F et O $\Delta\chi = 0{,}5$.

action électronique et nucléaire, l'énergie totale (4.53) n'est plus approchable par la formule (10.7) (fig. 96) et la technique EHMO conduit alors souvent à des résultats erronés (fig. 96, *Tableau 54*).

Tableau 54

Comparaison des calculs EHMO et *ab initio* pour les angles de valence des petites molécules

	Angle stable, en °		Δχ (selon Pauling)		Angle stable, en °		Δχ (selon Pauling)
	ab initio *)	EHMO			*ab initio* *)	EHMO	
BeH_2	180	180	0,6	BeH_3	120	120	0,1
BeH_2^+	180	180	0,1	CH_3^-	120	120	0,4
BeH_2^-	100	110	0,1	Li_2O	180	100	2,5
NH_2^+	120	120	0,9	F_2O	102	100	0,5
H_2O	110	150	1,4	LiOH	180	< 60	2,5 ; 1,4
BeH_3^-	120	120	0,6	FOH	100	< 60	0,5 ; 1,4

*) Le calcul *ab initio* en base minimale donne pour ces molécules des angles stables, ne différant des angles expérimentaux que de 2 % au maximum.

Pour les molécules H_2O, Li_2O, LiOH et FOH, dont $\Delta\chi > 1{,}4$, les données des calculs EHMO sont bien éloignées des valeurs prévues par le calcul *ab initio* ; pour les autres molécules l'accord est pourtant acceptable.

Suite à la non-prise en compte sous une forme explicite des interactions électronique et nucléaire, la technique EHMO prédit mal les longueurs de liaison équilibrées même pour les molécules à répartition uniforme de la charge ; on ne l'utilise donc pratiquement jamais pour l'optimisation des longueurs de liaison.

Cette technique fournit aussi des résultats erronés en ce qui concerne la configuration géométrique des molécules à répartition

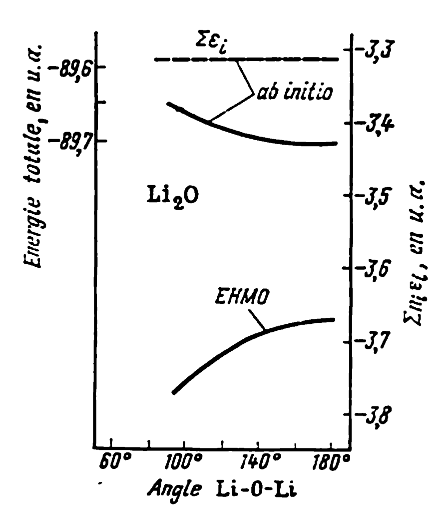


Fig. 96. Comparaison des calculs EHMO et *ab initio* de l'énergie totale de la molécule Li_2O en fonction de l'angle de valence. La différence d'électronégativités entre Li et O $\Delta\chi = 2{,}5$.

non uniforme de la charge. Ainsi, selon la méthode EHMO, c'est la forme plane de la molécule d'ammoniac qui est stable, et non sa forme pyramidale. Toutefois, la méthode de Hückel étendue constitue incontestablement un procédé très rapide et peu coûteux (le rapport du temps de calcul EHMO sur ordinateur moderne à celui nécessité par un calcul *ab initio* en base minimale pour un même composé, est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5}), lorsqu'on l'utilise pour le calcul des molécules à systèmes de liaisons faiblement polarisés. Ainsi, la méthode EHMO reproduit correctement les énergies relatives de l'éthane et du cyclohexane, la structure en zigzag de la chaîne polymère du polyéthylène, etc. (voir le paragraphe 10.4). Un grand avantage de cette méthode est la reproduction, assez fidèle, de l'ordre relatif des niveaux énergétiques et de la structure des orbitales moléculaires des molécules aux liaisons faiblement polarisées (fig. 97). Cela la rend un moyen précieux de l'analyse qualitative des effets structu-

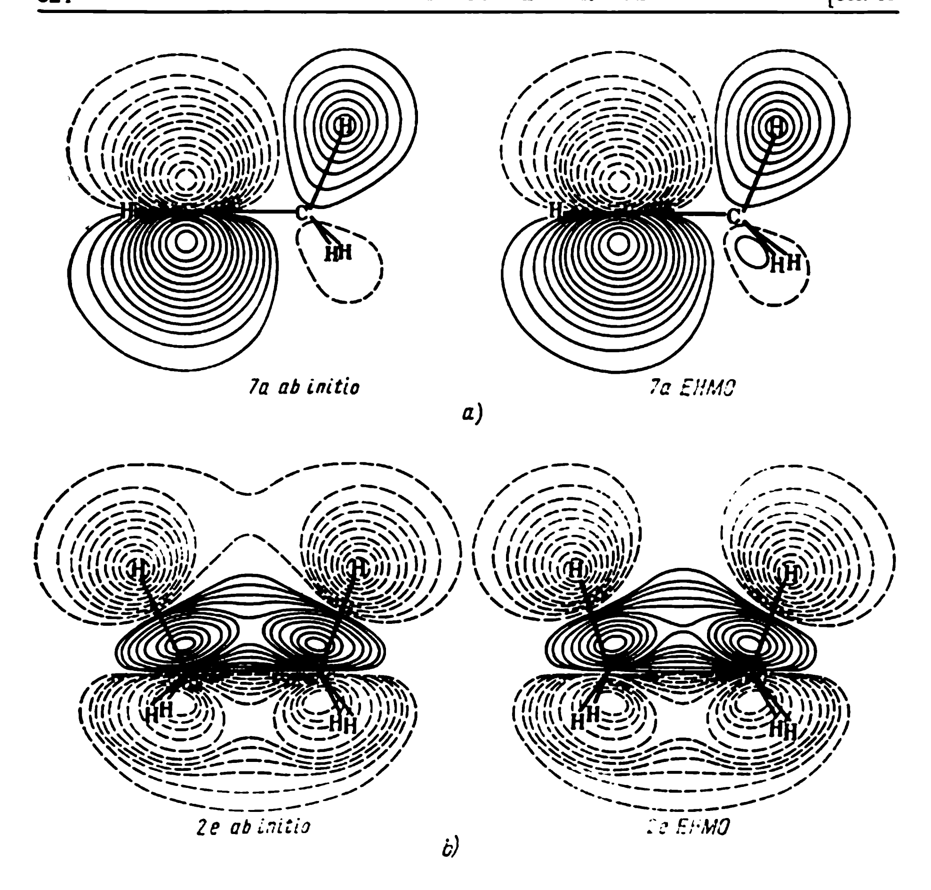


Fig. 97. Comparaison des orbitales moléculaires liantes 7*a* et 2*e* du cation éthylénique (*a*) et de l'éthane éclipsé (*b*), obtenues par les méthodes *ab initio* et EHMO.

raux sur la base de l'étude des orbitales moléculaires, de leur réaction vis-à-vis des déformations géométriques et de l'introduction de substituants (voir le paragraphe 10.4).

10.4. APPLICATION DE LA MÉTHODE EHMO À L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE SPATIALE ET ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES

10.4.1. Analyse conformationnelle

Le calcul EHMO des conformations de l'éthane et de ses analogues substitués (I) : fluoroéthane, difluoro-1,2 éthane, éthanol, cyanoéthane, éthylèneglycol, fluoro-2 éthanol et dicyano-1,2 éthanol, prédit

l'avantage de la forme *gauche* de ces molécules, ce qui retrouve parfaitement l'expérience. Mais les différences d'énergie calculées entre les formes *gauche* (II) et *trans* (III) sont trop élevées devant les données expérimentales (plus en détail sur la rotation interne dans l'éthane se référer au paragraphe 13.2):

I

II *forme gauche*

III *forme trans*

Il est certainement facile de supprimer cet écart en faisant varier, par exemple, le paramètre K dans l'équation (10.4). La courbe conformationnelle correcte est obtenue, dans le cas de l'éthane, pour

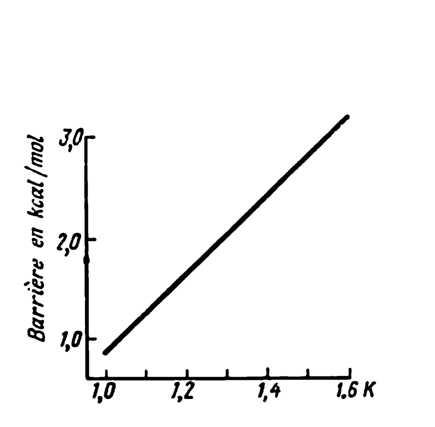


Fig. 98. Barrière de rotation de l'éthane en fonction du paramètre K dans la formule (10.4), calculé en EHMO.

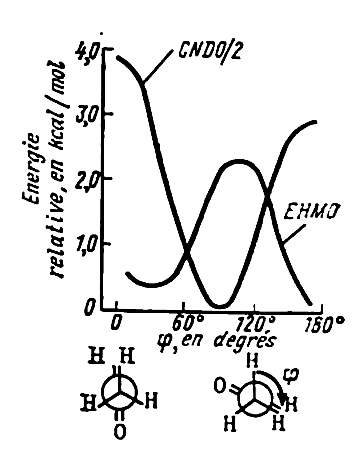


Fig. 99. Energie conformationnelle de la molécule d'aldéhyde propionique en fonction de l'angle de rotation φ, calculée en CNDO/2 et EHMO.

$K = 1{,}75$, mais la barrière est alors supérieure de près de 1 kcal/mol à la valeur expérimentale (2,88 kcal/mol, soit 12,2 kJ/mol). En posant $K = 1{,}54$, il devient possible d'obtenir la valeur exacte de la barrière de rotation de l'éthane (fig. 98).

Pour la molécule d'aldéhyde propionique (IV) la structure la plus stable selon le calcul EHMO est celle à $\varphi = 60°$ (V)

ce qui est en accord avec les données expérimentales, mais contredit le calcul en CNDO/2 (fig. 99). Cet exemple montre qu'un procédé de calcul moins précis conduit parfois aux résultats qui s'accordent mieux avec l'expérience que ceux d'un calcul plus strict.

La molécule de cyclohexane (VI) est le plus stable dans la conformation chaise (VIa) qui peut rapidement passer, à la température ambiante, à la forme chaise invertie (VIb) en prenant au passage les formes intermédiaires « twist » (VIII) ou *bateau* (IX). Ici on est en présence de la *conversion* du cycle cyclohexanique, résultant de sa non-rigidité stéréochimique, c'est-à-dire

de l'existence d'un degré de liberté interne (coordonnée de pseudorotation), le changement continu le long de laquelle conduit à l'inversion de la conformation du cycle. En calculant en EHMO l'énergie conformationnelle le long de la coordonnée de pseudorotation, on aboutit à la courbe potentielle de pseudorotation, présentée sur la figure 100. On remarquera que la méthode EHMO surestime la barrière de transition par rapport à l'expérience, mais prévoit les mêmes états transitoires (C_s et C_{2v}) d'énergies voisines qu'un calcul *ab initio* en base STO-3G.

Grâce au temps de calcul réduit et à la possibilité de faire le calcul de très grosses molécules ou de leurs fragments, la technique EHMO est très utile dans l'étude conformationnelle des macromolé-

cules de polymères et de composés bioorganiques complexes. Pour le polyéthylène (XI) elle prédit correctement la plus stable forme

CH_2 CH_2 CH_2
CH_2 CH_2 CH_2 CH_2
XI

CH_2 — C — CH_2, H, H, $\omega = 180°$

linéaire en Z ($\omega = 180°$). L'enroulement de la macromolécule de polyéthylène en hélice fait croître son énergie interne. Il est intéressant de noter que, lorsque l'angle ω diminue, l'énergie interne, en

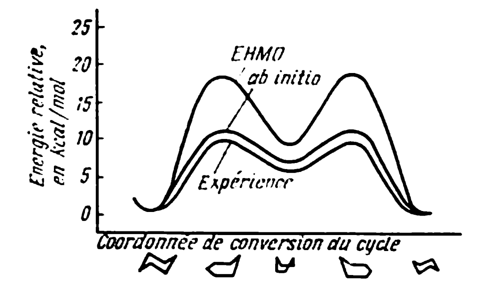


Fig. 100. Calcul *ab initio* et EHMO de la courbe de potentiel de la conversion interne du cyclohexane.

augmentant, franchit une barrière à $\omega = 135°$ (fig. 101), après quoi elle diminue de nouveau en présentant une autre forme stable hélicoïdale XI avec $\omega = 90°$.

L'énergie de la structure en hélice n'est supérieure à celle de la forme linéaire que de 0,7 kcal/mol (2,9 kJ/mol). Ce résultat non trivial, tiré du calcul, suggère l'idée (qui demande à être vérifiée expérimentalement) qu'il peut y avoir en solution deux formes de macromolécules polyéthyléniques en équilibre : linéaire et hélicoïdale.

A la différence du polyéthylène, c'est la structure en hélice avec $\omega = 60°$ qui est la plus stable dans le cas de la macromolécule de polyoxyméthylène :

O O O
CH_2 CH_2 CH_2 CH_2
XII

O, O, C, H, H, $\omega = 60°$

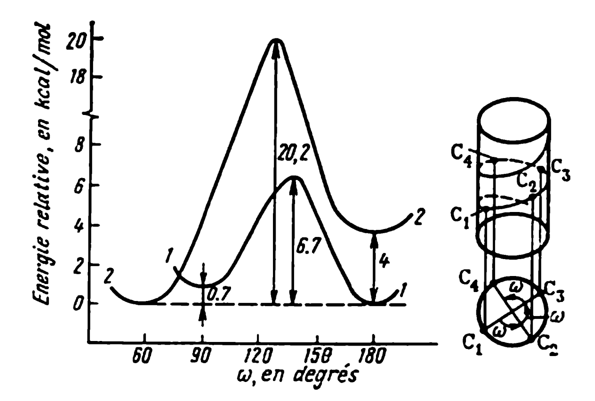


Fig. 101. Energie conformationnelle des macromolécules de polyéthylène (courbe 1) et de polyoxyméthylène (courbe 2) en fonction de l'angle d'enroulement ω (calcul EHMO).

Ce résultat retrouve bien les données expérimentales. La méthode EHMO a été appliquée à l'étude conformationnelle de nombreux polypeptides qui a mis en évidence leur structure spiralée.

10.4.2. Mécanisme de la non-rigidité stéréochimique des structures trigonales bipyramidales

Un autre exemple d'une heureuse application de la méthode de Hückel étendue est fourni par l'étude du mécanisme de la non-rigidité stéréochimique (voir le paragraphe 13.2) dans les molécules de phosphoranes (XIII): dérivés pentacoordonnés du phosphore qui ont la structure d'une bipyramide trigonale:

XIIIa D_{3h} ⇄ XIV C_{4v} ⇄ XV D_{3h} ⇄ XIIIb D_{3h}

Malgré la structure bipyramidale trigonale (voir le paragraphe 5.2) des phosphoranes et leurs analogues, bien établie à l'aide de spectres micro-ondes, l'étude des spectres RMN ^{19}F du pentafluorure de phosphore PF_5 n'a mis en évidence qu'un seul signal du ^{19}F provenant des noyaux, même à des températures inférieures à —100 °C. Cela veut dire qu'il y a un échange très rapide des atomes de fluor axiaux et équatoriaux: la structure bipyramidale trigonale présente une

non-rigidité stéréochimique. L'échange des ligands dans PF_5 se fait selon le mécanisme de *pseudorotation de Berry*: XIII ⇄ XIV ⇄ XV, lorsque deux ligands axiaux (1 et 2) échangent leurs positions avec les ligands équatoriaux (3 et 4).

Pour étudier les mécanismes de la non-rigidité stéréochimique des phosphoranes dans le cadre de la méthode EHMO, on a choisi pour modèle une molécule hypothétique PH_5 (différence d'électronégativité entre P et H $\Delta\chi = 0$). Le calcul EHMO des divers réarrangements dans PH_5 a montré que le mécanisme de Berry est effectivement le plus avantageux du point de vue énergétique.

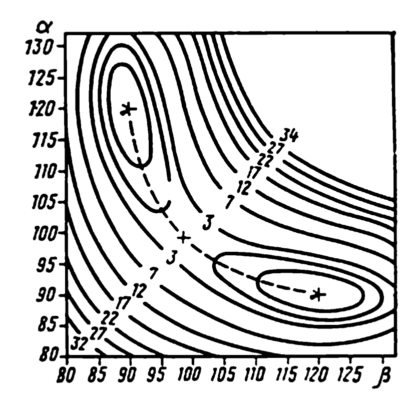


Fig. 102. Surface d'énergie potentielle de la molécule PH_5 en fonction des angles α et β, α — angle $1_{ax}P2_{ax}$, β — angle $3_{eq}P4_{eq}$ (voir XIIIa). Le trait interrompu représente le chemin réactionnel. Les chiffres dans les ruptures des courbes sont les valeurs des niveaux énergétiques en kcal/mol.

Sur la figure 102 la surface d'énergie potentielle de la molécule PH_5 est représentée en fonction de la variation des angles α et β (voir XIIIa). Le trait interrompu indique le chemin réactionnel qui passe par un point de col: pyramide carrée XIV. Cette dernière correspond à l'état transitoire de la réaction, la différence entre les énergies des structures de l'état transitoire et de l'état fondamental étant l'énergie d'activation attendue de la réaction. Le calcul *ab initio* en base DZ, effectué en tenant compte des orbitales atomi-

Tableau 55

Comparaison des techniques EHMO et *ab initio* dans le calcul du phosphorane PH_5

Structure	Charge			Population de la liaison		Angle α, en °	Barrière d'activation	
	H_a	H_e	P	$P-H_a$	$P-H_e$		kcal/mol	kJ/mol
				Calcul EHMO				
XIII, D_{3h}	-0,262	-0,051	0,677	0,575	0,699	120	—	—
XIV, C_{4v}	0,100	-0,190	0,370	0,745	0,619	99,8	2,3	9,7
				Calcul *ab initio*				
XIII, D_{3h}	-0,106	0,064	0,021	0,633	0,745	120	—	—
XIV, C_{4v}	0,095	-0,024	0,002	0,772	0,682	103,9	3,9	16,4

ques *d* du phosphore des structures isolées (XIII), (XIV), concorde pleinement avec les résultats de la méthode EHMO (*Tableau 55*).

Comme il ressort des données du *Tableau 55*, la charge accumulée sur les ligands axiaux est plus grande et les liaisons axiales sont moins liantes (leur population est moindre) que les équatoriales, ce qui est conforme à la règle de polarité (voir le paragraphe 5.2). La nature de la règle de polarité dans PH_5 est aisément compréhensible, si l'on considère la forme des orbitales moléculaires (fig. 103) de la structure bipyramidale trigonale D_{3h} (XIII). Les coefficients associés aux OA des ligands axiaux sont plus élevés que ceux des OA des ligands équatoriaux, d'où l'accumulation de la charge négative sur les atomes axiaux; le caractère moins liant des liaisons axiales est conditionné par la présence de la dernière orbitale moléculaire occupée $2a_1'$ qui est antiliante pour les directions axiales et liante pour les directions équatoriales. Constatons que la forme des OM calculées selon EHMO est tout à fait identique à celle obtenue par le calcul *ab initio* pour la molécule PH_5.

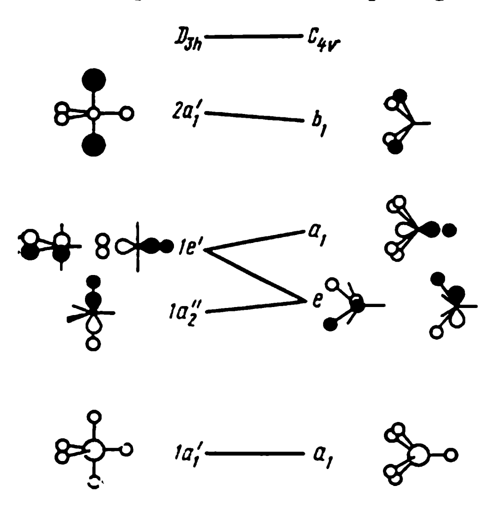


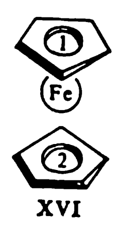
Fig. 103. OM occupées des structures D_{3h} et C_{4v} de la molécule PH_5, obtenues en EHMO. Les dimensions relatives des cercles correspondent aux valeurs des coefficients attribués aux OA dans les OM.

10.4.3. Structure électronique des métallocènes

Le ferrocène, le premier des métallocènes, synthétisé en 1951 (Kim et Posson) a une structure sandwich: l'atome de fer est disposé entre deux cycles cyclopentadiényliques parallèles, la molécule possédant un centre de symétrie (XVI). Par la suite on a obtenu d'autres métallocènes du type XVI où l'atome de fer était substitué par Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ru, Os, Mg.

Cette structure moléculaire peu ordinaire, dépassant le cadre des représentations classiques, a éveillé un grand intérêt qui s'est traduit par de nombreux calculs théoriques du ferrocène et ses analogues. Le calcul de la molécule de ferrocène a été fait à l'aide de toutes les méthodes semi-empiriques et non empiriques possibles. La technique EHMO fournit dans ce cas une description qualitative suffisamment

correcte de la structure électronique et de la nature des liaisons dans les métallocènes.



XVI

Tout d'abord, en se conformant à la règle de Hückel ($4n + 2$), on a essayé d'expliquer la stabilité de la structure (XVI) par la tendance qu'auraient les cycles pentagonaux à former un sextet aromatique, ce qui devait conduire à un transfert de charge de l'atome de fer sur les cycles. Une telle structure correspondrait à la distribution électronique du type $Fe^{2+}(C_6H_5)_2^{2-}$. Mais le calcul EHMO, en accord avec les données expérimentales, montre (*Tableau 56*) que la charge portée par l'atome de fer est beaucoup moins élevée : près de $+0,4e$. La première hypothèse sur la donation de deux électrons à partir de l'atome de fer n'est donc pas conforme à la réalité et le ferrocène est à considérer comme un composé covalent typique, dans lequel se réalisent tous les types de liaisons : covalente, donneur-accepteur et dative.

Tableau 56

Charges sur les atomes des métallocènes $(\pi\text{-}C_5H_6)_2M$ (calculées selon EHMO)

Composé	Charge sur les atomes, en e		
	M	C	H
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$	0,400 (0,4) *)	—	—
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$	0,430 (0,4)	-0,020	-0,023
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$	0,489	-0,020	-0,029
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$	0,609	-0,028	-0,032

*) Les chiffres entre parenthèses sont les valeurs expérimentales de la charge sur le métal, obtenues par étude spectrale aux rayons X.

L'explication de la nature des liaisons dans le ferrocène a été fournie en premier par Diatkina et al. (1959). Ils ont démontré que seules les orbitales moléculaires π du ligand jouent un rôle déterminant pour la stabilisation du complexe sandwich (d'où le nom de

complexes π). La configuration XVI, de symétrie centrale, appartient au groupe ponctuel D_{5d} ; les orbitales de groupe des deux ligands cyclopentadiényliques peuvent être classées selon les représentations suivantes: a_{1g}, e_{1g}, e_{2g}, a_{2u}, e_{1u}, e_{2u} (voir le paragraphe 6.3.2)

$$
\begin{aligned}
a_{1g}:&\quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(a)+\varphi_2(a)];\\
a_{2u}:&\quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(a)-\varphi_2(a)];\\
e_{1g}:&\quad \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(e_{1a})+\varphi_2(e_{1a})];\\
&\quad \Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(e_{1b})+\varphi_2(e_{1b})];\\
e_{1u}:&\quad \Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(e_{1a})-\varphi_2(e_{1a})];\\
&\quad \Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(e_{1b})-\varphi_2(e_{1b})];\\
e_{2g}:&\quad \Psi_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(e_{2a})+\varphi_2(e_{2a})];\\
&\quad \Psi_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(e_{2b})+\varphi_2(e_{2b})];\\
e_{2u}:&\quad \Psi_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(e_{2a})-\varphi_2(e_{2a})];\\
&\quad \Psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(e_{2b})-\varphi_2(e_{2b})].
\end{aligned}
\tag{10.13}
$$

La forme des OM π des cycles est donnée ci-dessous:

$\varphi(a)$ ≡ $\varphi(a)$, $\varphi(e_{1a})$, $\varphi(e_{1b})$, $\varphi(e_{2a})$, $\varphi(e_{2b})$

Les orbitales de groupe des cycles, en se combinant avec les orbitales de symétrie correspondante du métal

a_{1g} : $4s$, $3d_{z^2}$,

e_{1g} : $3d_{xz}$, $3d_{yz}$,

e_{2g} : $3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$,

a_{2u} : $4p_z$,

e_{1u} : $4p_x$, $4p_y$,

forment une suite d'orbitales moléculaires (celle qui est montrée sur la figure 104 a été obtenue par la méthode EHMO). La forme de quelques OM est donnée par la figure 105. Dix-huit électrons de

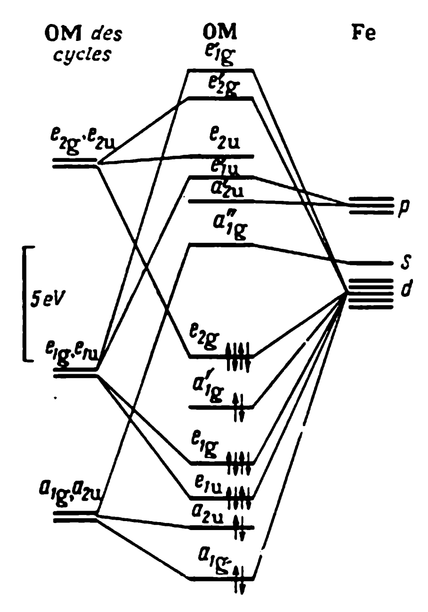


Fig. 104. Niveaux énergétiques des OM de la molécule de ferrocène.

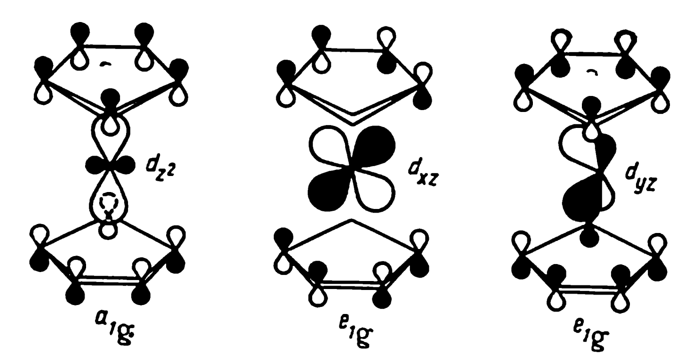


Fig. 105. Représentation schématique de quelques OM de la molécule de ferrocène.

valence (voir le paragraphe 6.4.2) remplissent tous les niveaux inférieurs jusqu'à e_{2g}. Les liaisons métal-cycles sont assurées par les orbitales moléculaires a_{1g} et e_{1g} issues du recouvrement des d_{z^2}, d_{yz} et d_{xz} avec les orbitales π des cyclopentadiényles : il y a alors trans-

fert de charge des orbitales moléculaires π des cycles sur les orbitales d_{xz}, d_{yz}, ainsi que $4p_x$, $4p_y$ de l'atome de fer et un contre-transfert à partir des d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} sur les OM π^* des cyclopentadiényles, ce qui donne comme résultat la distribution

$$Fe^{\delta+}(C_5H_5)_2^{\delta-} \quad \text{avec} \quad \delta \sim 0{,}4e.$$

La présence d'électrons supplémentaires, comme c'est le cas du cobaltocène et du nickélicène (ces électrons peuplent les OM anti-

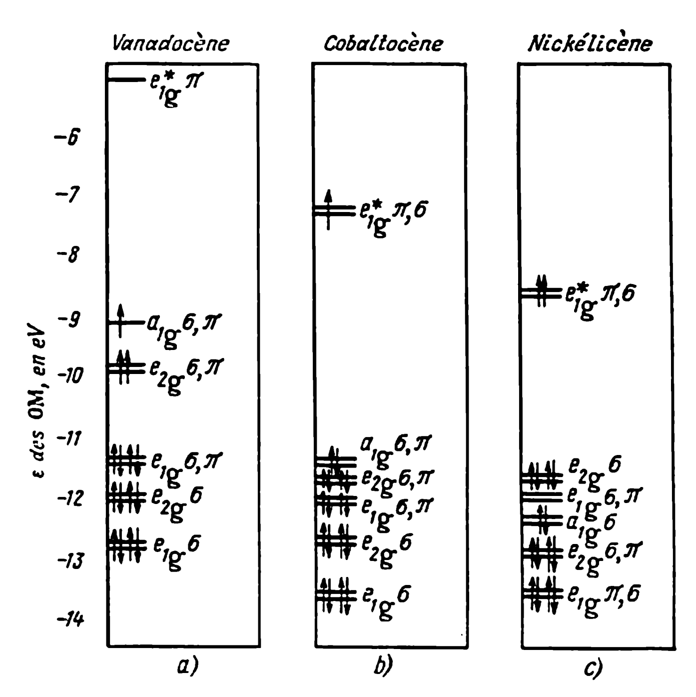


Fig. 106. Orbitales moléculaires de quelques métallocènes, obtenues en EHMO: *a* — vanadocène; *b* — cobaltocène; *c* — nickélicène.

liantes e_{1g}^*), conduit au paramagnétisme. On voit sur la figure 106 que dans le cobaltocène l'orbitale moléculaire dégénérée la plus haute e_{1g}^* est occupée par un seul électron, ce qui donne l'effet Jahn-Teller (voir le paragraphe 6.5) dans ce composé. Selon des études récentes de diffraction électronique, l'effet Jahn-Teller a pour ce composé un caractère dynamique qui se traduit par une fluctuation très rapide par rapport à la structure moyenne de symétrie centrale.

CHAPITRE 11

CONSERVATION DE LA SYMÉTRIE ORBITALE DANS LES RÉACTIONS CHIMIQUES

Le calcul des surfaces d'énergie potentielle d'une réaction, la mise en évidence de la coordonnée réactionnelle et de l'état transitoire (point de col de la surface d'énergie potentielle) constituent l'approche la plus directe et stricte de la capacité réactionnelle d'un composé. Mais un tel procédé nécessite, dans la plupart des cas, un calcul bien encombrant. Bien souvent on n'a pourtant pas besoin de connaître la surface totale d'énergie potentielle: il suffit d'être renseigné sur la structure de quelques secteurs responsables du mode de rapprochement des réactifs et du type de l'état transitoire de la réaction. Suite à ces raisons et vu aussi le besoin existant de disposer de conceptions et de règles permettant une description qualitative ou semi-quantitative de la réactivité et du mécanisme réactionnel, il devient nécessaire de créer des méthodes simplifiées pour la résolution efficace de ces problèmes.

En 1965 Woodward *) et Hoffmann ont avancé l'idée extrêmement fructueuse de confronter les propriétés de symétrie des orbitales des réactifs initiaux et des produits de leur réaction pour pouvoir étudier la stéréochimie et estimer relativement les barrières énergétiques de bien des réactions organiques variées. Sous sa forme la plus générale cette idée se ramène à l'hypothèse que le chemin d'une réaction concertée, dans laquelle les orbitales occupées du système des molécules réagissantes et les orbitales des molécules issues de la réaction correspondent pleinement les unes aux autres quant à leurs propriétés de symétrie (se correllent), est plus aisé dans un état électronique donné que celui d'une réaction concertée où cette correspon-

---

*) Woodward R. B. (1917-1979): célèbre chimiste américain, grand spécialiste de la chimie organique et synthétique, prix Nobel de chimie (1965). Il a réalisé plus de 20 synthèses complexes de produits naturels, jusqu'alors jugées impossibles: de la quinine, de la réserpine, de la chlorophylle, de la tétracycline, etc. R. B. Woodward est membre étranger de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.

dance n'a pas lieu. En simplifiant quelque peu, on retrouve la formulation de Woodward et Hoffmann : « ... Dans les réactions concertées la symétrie orbitale est conservée. »

Le principe énoncé a un caractère très général, pouvant être appliqué non seulement aux réactions organiques, mais aussi à celles des composés inorganiques et des complexes de coordination. On examinera plus bas quelques exemples de ces réactions. Mais le domaine le plus caractéristique des transformations chimiques, pour lesquelles le principe de conservation de la symétrie orbitale revêt une importance primordiale, est celui des réactions péricycliques entre molécules organiques.

11.1. RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES CONCERTÉES

Avant de passer à l'analyse des conséquences et aux applications du principe de conservation de la symétrie orbitale, il est utile de s'entendre sur la terminologie et les notations, ainsi que d'initier le lecteur au domaine varié des réactions péricycliques.

La formulation même du principe indique qu'il est relatif aux *réactions* dites *concertées*: réactions qui ne présentent qu'un seul stade, sans qu'apparaissent des produits intermédiaires (ions, radicaux, complexes moléculaires). A titre d'exemple on peut citer la substitution bimoléculaire S_{N2} en série aliphatique, les réactions de synthèse diénique, la plupart des cycloadditions, nombreuses autres réactions, dont il sera question plus bas. Les réactions de ce type ont la particularité de présenter une haute stéréospécificité. Mais chaque stade isolé d'une réaction totale, délimité par deux minima locaux de la surface d'énergie potentielle de la réaction, peut être analysé comme une réaction concertée.

La plupart des réactions concertées sont liées à la formation d'états transitoires cycliques, où les modifications les plus importantes de la nature des liaisons se rattachent aux atomes et aux orbitales formant des systèmes fermés. Woodward et Hoffmann ont donné à ces *réactions* le nom de *péricycliques.* Dans les réactions péricycliques les orbitales des liaisons et des groupes qui participent directement à la rupture des anciennes et à la formation de nouvelles liaisons peuvent être reliées par une courbe fermée unique qui est dite cycle de liaison (voir ci-dessous les formules I à V). Les propriétés nodales de ces systèmes d'orbitales inclus dans les cycles de liaison jouent le rôle déterminant pour la nature du mécanisme réactionnel (paragraphe 11.3.1).

On peut subdiviser les réactions péricycliques en trois types suivants.

11.1.1. Réactions de cycloaddition

La réaction de dimérisation de l'éthylène

$$H_2C{=}CH_2 + H_2C{=}CH_2 \; (\pi^2 + \pi^2) \longrightarrow [\;\mathrm{I}\;] \longrightarrow \begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} \; (\sigma^2 + \sigma^2)$$

et la deutériation par échange

$$H_2 + D_2 \; (\sigma^2 + \sigma^2) \longrightarrow [\;\mathrm{II}\;] \longrightarrow HD + HD \; (\sigma^2 + \sigma^2)$$

sont les plus simples exemples de réactions de cycloaddition. Elles sont classées selon le type des orbitales formant les liaisons et le nombre des électrons situés sur ces orbitales. Notons que la réaction de cyclodécomposition du cyclobutane en deux molécules d'éthylène, inverse par rapport à la cycloaddition, est décrite comme addition de deux liaisons σ.

La réaction largement connue de synthèse diénique (réaction de Diels-Alder), addition des oléfines aux diènes, est considérée comme une cycloaddition $\pi^2 + \pi^4$ ou $\pi^2 + \pi^2 + \pi^2$ et la réaction inverse de cyclodécomposition comme $\sigma^2 + \sigma^2 + \pi^2$:

$$(\pi^4 + \pi^2) \longrightarrow [\;\mathrm{III}\;] \longrightarrow (\sigma^2 + \sigma^2 + \pi^2)$$

Pour compléter la description d'une réaction, on introduit encore une définition qui caractérise la stéréochimie de l'addition. Si les liaisons formées (ou rompues) par le composant considéré de la réaction (par exemple, la molécule d'éthylène) sont disposées d'un même côté de la surface moléculaire, une telle transformation est dite *suprafaciale* et désignée par « s ». Toutes les réactions examinées plus haut appartiennent aux supra, supra-additions.

Par contre, si les liaisons formées par une molécule se trouvent, dans la configuration de transition, de part et d'autre de sa surface moléculaire, c'est l'addition du type *antarafacial* (indice « a »). Ainsi, si la réaction de cyclodimérisation de l'éthylène passe par un état transitoire caractérisé par une disposition mutuellement perpendiculaire des molécules réagissantes, il s'agit d'une addition $\pi_a^2 + \pi_s^2$:

$H_2C{=}CH_2$ + $H_2C{=}CH_2$ ⟶ [IV] ⟶ H_2C—CH_2 / H_2C—CH_2 (cyclobutane)

IV

$\pi_s^2 + \pi_a^2$

Le schéma (11.1) illustre la subdivision des réactions d'addition en supra et antarafaciales suivant le mode de recouvrement des orbitales participant à la formation (rupture) des liaisons. Les flèches indiquent les directions empruntées par les réactifs attaquant les orbitales qui participent aux liaisons lors de la formation de l'état de transition. Si la liaison n'est assurée que par une orbitale p de la molécule, les réactions sont notées ω^0, ω^1 ou ω^2 selon le nombre d'électrons sur l'orbitale p:

π_s π_a σ_s (11.1)

σ_A ω_s ω_a

PROBLÈME 11.1. Déterminer le type des réactions de cycloaddition suivantes:

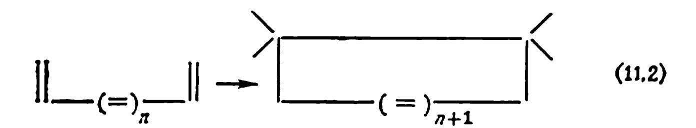
a) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + SO_2 \rightleftarrows$ (cycle avec SO_2)

b) $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$

11.1.2. Réactions électrocycliques

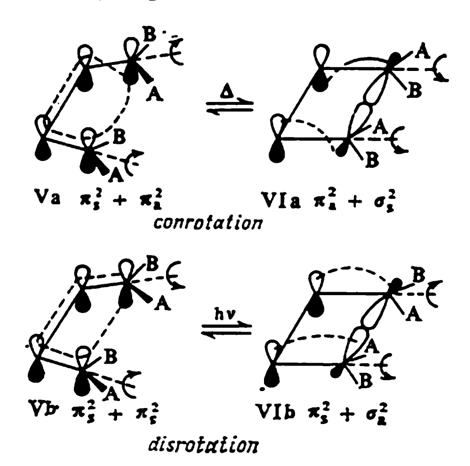
Ce nom est donné aux réactions intramoléculaires de cyclisation des polyènes et de leurs analogues hétéroatomiques qui conduisent

aux composés des séries cycloalcénique et hétérocyclique :



(11.2)

Le cas le plus simple est la cyclisation des diènes-1,3 ($n = 0$). Les données expérimentales, dont les chimistes organiciens disposent en grande quantité (elles sont fournies, en particulier, par l'étude des procédés de synthèse des cycloalcènes naturels complexes) montrent que lorsque la réaction est conduite dans les conditions usuelles, avec chauffage des butadiènes V, il ne se forme, quasi exclusivement, que des *cis*-cyclobutènes VIa. Mais si l'on procède à l'irradiation UV (la réaction est menée dans l'état électronique excité), les seuls produits formés sont les *trans*-cyclobutènes VIb. Ces résultats sont dus à deux chemins différents de la réaction : *mouvement conrotationnel et disrotationnel* des groupes terminaux du butadiène :



Les réactions électrocycliques peuvent être classées selon les règles générales pour les réactions péricycliques, en les considérant comme des réactions intramoléculaires de cycloaddition ou de cyclodécomposition. Le mouvement con- et disrotationnel conduit au recouvrement de lobes différents des orbitales p_π et p_σ qui sont subdivisées en supra- et antarafaciales suivant le schéma (11.1).

Une étude approfondie d'un grand nombre de réactions électrocycliques de type (11.2) a conduit à la conclusion que c'est la cyclisation conrotationnelle qui est favorisée dans les conditions thermiques pour les polyènes à n pair, comme c'est le cas pour le butadiène

(n = 0). Chez les polyènes à nombre impair de doubles liaisons (n impair) ces conditions privilégient les fermetures disrotationnelles. La nature de cette stéréosélectivité sera éclaircie par la suite.

11.1.3 Réactions sigmatropiques

On appelle ainsi un vaste groupe de réactions concertées, où une liaison σ, combinée à un ou plusieurs systèmes π conjugués, se déplace vers une nouvelle position. La transposition de Cope est une réaction sigmatropique type, d'un grand intérêt pour la chimie organique :

$$H_3C\text{-}\overset{1}{C}H(\text{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H_2)\text{-}\overset{1'}{C}H(CH_3)\text{-}\overset{2'}{C}H{=}\overset{3'}{C}H_2 \underset{\Delta}{\rightleftharpoons} [\;\;] \underset{\Delta}{\rightleftharpoons} H_3C\text{-}\overset{1}{C}H{=}\overset{2}{C}H\text{-}\overset{3}{C}H_2\text{-}\overset{3'}{C}H_2\text{-}\overset{2'}{C}H{=}\overset{1'}{C}H\text{-}CH_3$$

$$\sigma_s^2 + \pi_s^2 + \pi_s^2$$

Ici la liaison σ qui était en 1-1′ se déplace en 3,3′ ; la réaction est appelée déplacement sigmatropique [3,3], car la notation [i, j]

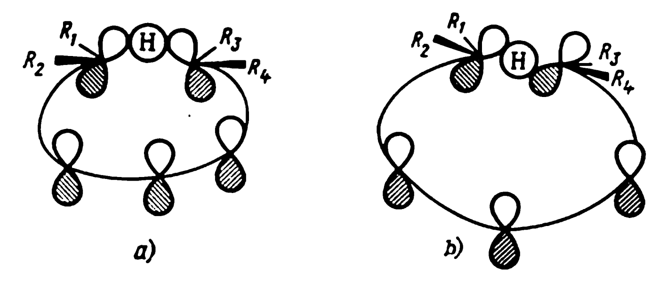


Fig. 107. Etats transitoires cycliques pour les réactions concertées de déplacements [1 ,j] supra- (a) et antarafacial (b) de l'hydrogène dans les réactions sigmatropiques de type (11.3).

désigne un déplacement de la liaison σ de la position 1-1′ vers la position i-j (le compte débute par les atomes sur lesquels la liaison migrante se trouve initialement).

On a étudié en détail les déplacements sigmatropiques [1, j] des atomes d'hydrogène dans les hydrocarbures polyéniques et leurs analogues hétéroatomiques :

$$\underset{\text{VIIa}}{R_1R_2\overset{1}{C}(\overset{1'}{H})\text{—}(CH{=}CH)_n\text{—}CH{=}\overset{j}{C}R_3R_4} \longrightarrow \underset{\text{VII b}}{R_1R_2C{=}CH\text{—}(CH{=}CH)_n\text{—}C(H)R_3R_4} \qquad (11.3)$$

La facilité du déroulement d'une réaction thermique dépend dans une large mesure du nombre (n) de motifs vinyléniques, étant soumise aux règles qui seront considérées plus loin (paragraphe 11.3.3). Les états transitoires des migrations sigmatropiques [1, j] de l'hydrogène possèdent une structure cyclique, ce qui permet de les ranger dans la classe des processus péricycliques. Suivant la nature du recouvrement des orbitales atomiques de base dans l'état de transition (et, donc, en fonction de la géométrie de cet état) les réactions sont supra- ou antarafaciales (fig. 107).

11.2. ANALYSE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES PAR LA MÉTHODE DES DIAGRAMMES DE CORRÉLATION

L'approche la plus courante de l'analyse des réactions péricycliques est liée à la méthode des diagrammes de corrélation de Woodward-Hoffmann. Le principe en est analogue aux diagrammes de corrélation pour les molécules diatomiques (paragraphe 4.6), en tenant compte de la règle quanto-mécanique de non-entrecroisement des niveaux de même symétrie, à cette différence près que l'on étudie des réactions moléculaires et non les réactions hypothétiques atome + atome → molécule diatomique → atome uni.

11.2.1. Cycloaddition

Pour faire voir le principe général de la construction du diagramme de corrélation d'une réaction chimique, prenons à titre d'exemple la plus simple réaction de cycloaddition ($\pi^2 + \pi^2$). Il est alors utile de s'en tenir aux règles suivantes:

1. Dégager les liaisons et les orbitales, dont la participation à la réaction est primordiale; prendre en compte l'ordre de succession des niveaux énergétiques de ces orbitales pour les réactifs et pour les produits.

2. Après avoir défini la voie du rapprochement des réactifs ou des liaisons isolées lors de la réaction intramoléculaire (en direction de la structure attendue de l'état transitoire), classer les orbitales moléculaires des réactifs et des produits d'après les propriétés de symétrie caractéristiques de la structure choisie de l'état de transition.

3. Etablir la correspondance entre les OM des réactifs et des produits dans le cadre de la classification choisie des orbitales selon leur symétrie. Il est alors nécessaire que les axes ou les plans de symétrie de l'état transitoire attendu passent par les liaisons qui se forment ou se rompent au cours de la réaction. Les éléments de symétrie qui ne croisent pas des liaisons rompues ou formées sont sans intérêt pour l'analyse de la réaction.

Dans la réaction de dimérisation de l'éthylène, où les deux molécules initiales passent, en se rapprochant, par la configuration I, il y a transformation de deux liaisons π en deux liaisons σ, dont les orbitales sont montrées sur la figure 108. Chacun des deux plans de symétrie coupe de telles liaisons : ce sont donc des éléments de symétrie correctement choisis. Comme une orbitale π isolée de l'éthylène ou une orbitale σ de la liaison C—C du cyclobutane ne satisfait pas à la condition de symétrie ou d'antisymétrie par rapport aux

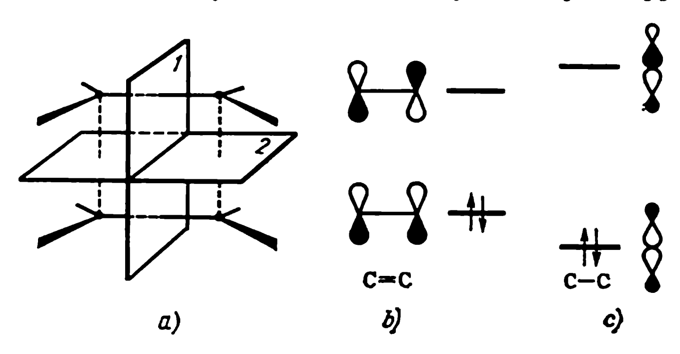


Fig. 108. Les plans de symétrie, par rapport auxquels les orbitales moléculaires sont classées dans le système 1 (*a*) ; la forme des orbitales et les niveaux énergétiques relatifs de la double liaison de l'éthylène (*b*) et de la liaison C—C du cyclobutane (*c*).

deux plans de symétrie choisis, il est nécessaire de construire des combinaisons linéaires de ces orbitales moléculaires dégénérées, qui remplissent la condition imposée.

La figure 109 montre la construction de telles orbitales, ainsi que leur classification en symétriques S et antisymétriques A par rapport à deux plans de symétrie choisis. En confrontant les OM du système de deux molécules d'éthylène rapprochées aux OM du cyclobutane, on remarquera que la dernière orbitale occupée SA des réactifs ne devient pas, après réaction, dernière orbitale occupée du cyclobutane (absence de corrélation). En même temps il y a croisement des niveaux des OM occupées des réactifs avec le niveau antiliant du cyclobutane. On voit donc que, la symétrie orbitale étant conservée au cours d'une réaction chimique concertée, deux niveaux occupés par électrons du système des molécules d'éthylène réagissantes ne peuvent donner deux niveaux énergétiques inférieurs du cyclobutane. Une telle réaction est *interdite par symétrie* dans l'état électronique fondamental.

Supposons maintenant que cette réaction de dimérisation se déroule dans les conditions de l'excitation photochimique du système des molécules d'éthylène réagissantes par la lumière ultraviolette.

La plupart des réactions photochimiques passent par l'état électronique excité inférieur qui correspond au transfert d'un électron sur le niveau vacant inférieur. Comme il découle de la figure 110, il y a dans ce cas correspondance complète en propriétés de symétrie entre toutes les orbitales occupées des réactifs et du produit dans le premier état électronique excité et il n'y a pas d'entrecroisement

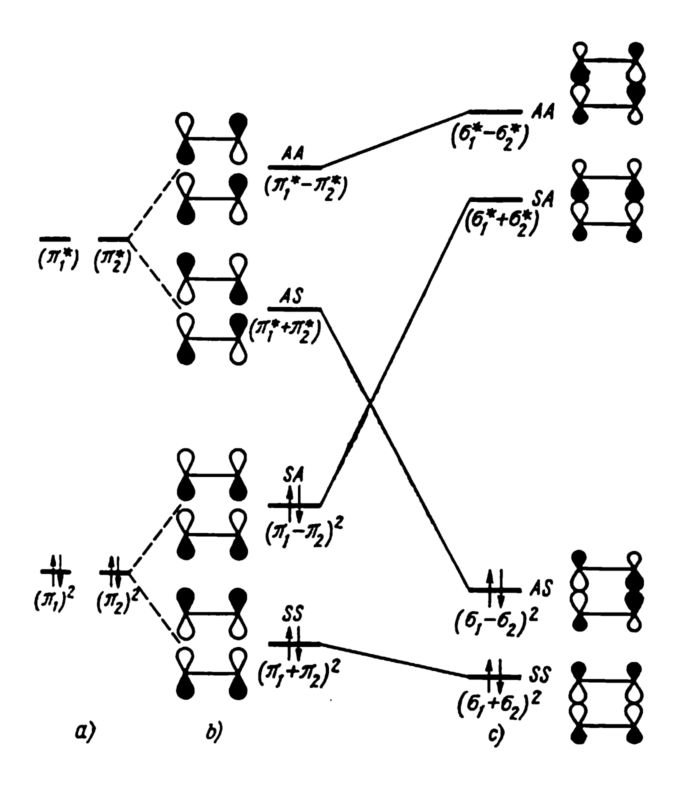


Fig. 109. Diagramme de corrélation pour la réaction de dimérisation de deux molécules d'éthylène dans l'état électronique fondamental:
a) orbitales des molécules isolées d éthylène; b) orbitales des molécules interagissantes d'éthylène (les propriétés de symétrie sont indiquées par rapport aux plans 1 et 2 de la figure 108); c) orbitales de la molécule de cyclobutane.

des niveaux appartenant aux orbitales moléculaires occupées et vacantes des réactifs et des produits. La réaction est donc *permise par symétrie* dans l'état électronique excité.

Il faut savoir que l'interdiction par symétrie ne veut pas dire que la réaction est impossible dans l'état électronique donné. Mais de telles réactions soit exigent une énergie d'activation élevée, soit

ne se déroulent plus de préférence comme des processus concertés, mais passent par des radicaux ou ions intermédiaires.

Quant aux réactions permises par symétrie dans l'état fondamental, celles-là se contentent, en règle générale, de faibles énergies d'activation. Une telle cycloaddition permise est représentée par la réaction $(\pi^4_s + \pi^2_s)$ (géométrie du rapprochement III).

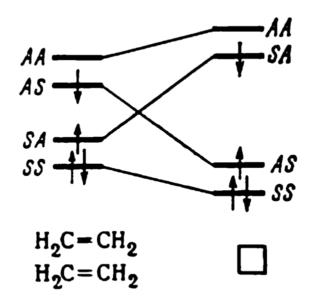


Fig. 110. Cycloaddition photoinduite de deux molécules d'éthylène, permise par symétrie.

PROBLÈME 11.2. Construire le diagramme de corrélation pour les réactions concertées: 1) addition $(\pi^4_s + \pi^2_s)$ butadiène + éthylène; 2) cyclodimérisation de l'éthylène $(\pi^2_s + \pi^2_a)$.

En généralisant les données ci-dessus relatives à la cyclodimérisation de l'éthylène et à la résolution du problème 11.2, on aboutit à des règles simples pour les cycloadditions supra-et antarafaciales des polyènes, permises ou interdites par symétrie, en fonction du nombre de leurs doubles liaisons ou d'électrons. Ces règles sont données dans le *Tableau 57*.

Tableau 57

Réactions de cycloaddition permises par symétrie orbitale en fonction du nombre total d'électrons π ($q = 0, 1, 2, ...$)

Type d'addition	Réaction thermique	Réaction photochimique
Supra, supra Antara, antara	$4q+2$	$4q$
Supra, antara	$4q$	$4q+2$

11.2.2. Réactions électrocycliques

Etablissons maintenant les diagrammes de corrélation pour deux voies possibles (paragraphe 11.1.2) de la cyclisation intramoléculaire des butadiènes substitués.

Dans le cas de la conrotation, l'élément de symétrie par rapport auquel sont classées les orbitales moléculaires du butadiène initial et celles du cyclobutène, produit de la réaction, est l'axe de symétrie

d'ordre 2:

La structure des OM du butadiène a été décrite dans le paragraphe 8.3.3. Pour le cyclobutène il est nécessaire de prendre en compte les orbitales π de la double liaison et les orbitales σ de la liaison simple qui se rompt lors de l'ouverture du cycle. Le diagramme de corrélation est présenté sur la figure 111.

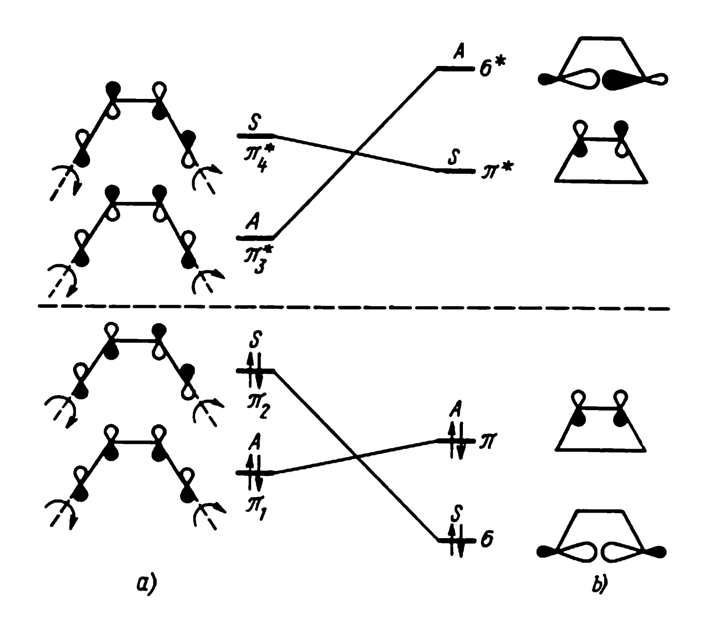


Fig. 111. Diagramme de corrélation pour la cyclisation conrotationnelle du butadiène:
a) OM du butadiène; *b*) OM du cyclobutène (leur rôle est déterminant dans cette réaction).

Comme il ressort de cette figure, les orbitales occupées du butadiène se correllent complètement avec deux orbitales occupées du cyclobutène. La réaction est donc permise par symétrie dans l'état électronique fondamental.

Construisons maintenant le diagramme de corrélation pour la fermeture disrotationnelle du butadiène :

Ici l'élément de symétrie n'est plus un axe, mais un plan : les orbitales moléculaires sont subdivisées en symétriques et antisymétriques par rapport au plan de symétrie, comme le montre la figure 112. La dernière OM occupée du butadiène se correlle dans ce cas non avec

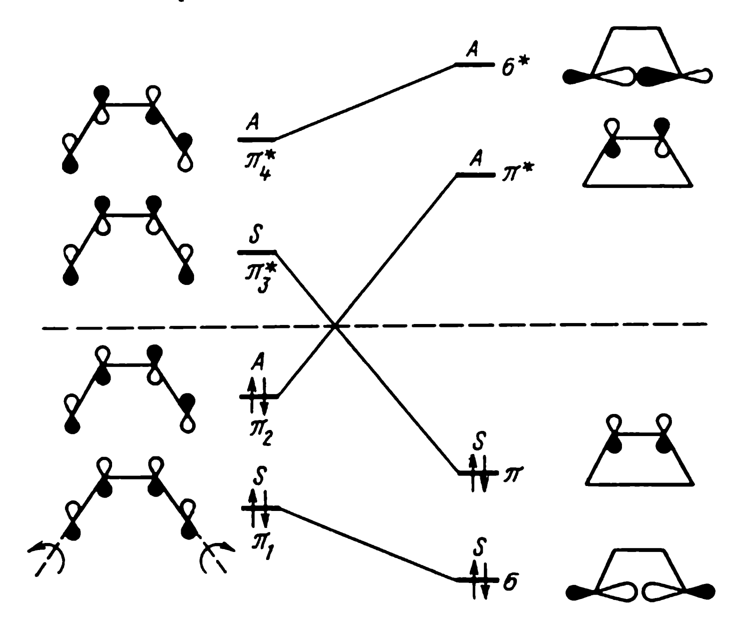


Fig. 112. Diagramme de corrélation pour la cyclisation disrotationnelle du butadiène.

l'orbitale de l'état fondamental du cyclobutène, mais avec la première orbitale moléculaire vacante. Le processus est interdit par symétrie dans l'état fondamental. Mais l'on se rend aisément compte en considérant le diagramme de corrélation de la figure 112 que le premier état excité du butadiène $(\pi_1)^2 (\pi_2)^1 (\pi_3^*)^1$ se correlle avec le premier état excité du cyclobutène $(\sigma)^2 (\pi)^2 (\pi^*)^1$. Ainsi, la réaction photochimique est permise par symétrie.

Les règles de conservation de la symétrie orbitale, communes aux réactions électrocycliques (11.2), sont formulées dans le *Tableau 58*.

Tableau 58

Réactions électrocycliques permises par symétrie orbitale en fonction du nombre total d'électrons π
($q = 0, 1, 2, ...$)

Type de fermeture	Réaction thermique	Réaction photochimique
Conrotationnelle	$4q$	$4q+2$
Disrotationnelle	$4q+2$	$4q$

11.2.3. Règle générale de sélection par symétrie pour les réactions péricycliques concertées

Après avoir considéré les différents types des réactions péricycliques en tant que cycloadditions (voir 11.1), Woodward et Hoffmann ont formulé la règle générale de sélection pour les réactions concertées: une réaction péricyclique est permise par symétrie dans l'état électronique fondamental, si le nombre total des composantes structurales $(4q+2)_s$ et $(4q)_a$ de la réaction est impair. Pour une réaction photochimique permise par symétrie le nombre total de ces composantes sera pair.

Il est facile de se rendre compte que cette règle générale inclut comme cas particulier les règles présentées pour les réactions de cycloaddition (*Tableau 57*) et pour les réactions électrocycliques. Ainsi, la fermeture conrotationnelle du butadiène Va ($\pi_s + \pi_a^2$) ne présente qu'une seule composante réactionnelle $(4q+2)_s$ ($q = 0$). La réaction doit donc être permise par les règles de conservation de la symétrie orbitale. Pour la fermeture disrotationnelle Vb ($\pi_s^2 + \pi_s^2$) le nombre de composantes mentionnées est égal à 2. La réaction est interdite par symétrie.

La règle générale de sélection, très pratique pour l'analyse de beaucoup de réactions différentes, a été formulée par ses auteurs d'une façon purement inductive. Ce n'est que tout récemment que l'on a pu comprendre sa vraie nature en analysant la topologie du cycle de liaison qui réunit les orbitales d'un système péricyclique.

11.3. AROMATICITÉ ET RÈGLE DE WOODWARD-HOFFMANN POUR LES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

La particularité principale des réactions péricycliques est la possibilité de dégager un système cyclique d'orbitales de base sous forme d'une configuration moléculaire ou d'un complexe, inter-

médiaires entre les réactifs de départ et les produits de la réaction. Si ce système cyclique d'orbitales s'avère isoconjugué avec un système aromatique ($4q + 2$), comme c'est par exemple, le cas de la structure III (paragraphe 11.1.1), on peut considérer l'état transitoire correspondant comme aromatique ou, autrement dit, stabilisé. Une telle réaction, permise par symétrie, se déroulera avec une faible énergie d'activation.

Une analyse plus détaillée des caractéristiques topologiques (propriétés nodales) du système d'orbitales de base du complexe intermédiaire d'une réaction péricyclique doit permettre de généraliser et étendre de façon considérable l'approche exposée.

11.3.1. Systèmes cycliques d'orbitales de Hückel et Möbius

Imaginons-nous un système linéaire plan d'orbitales atomiques p de base (fig. 113, *a*). Si ce système se ferme en cycle sans que la chaîne se replie à l'intérieur, chaque orbitale conserve sa phase par rapport aux voisines: l'intégrale de recouvrement entre toutes les orbitales voisines est positive (fig. 113, *b*). C'est un des exemples d'un

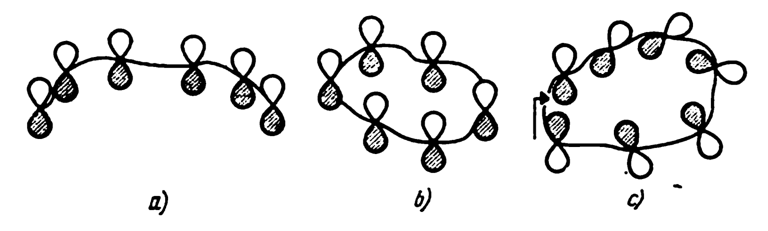


Fig. 113. Système linéaire initial des orbitales p de base (*a*), système cyclique de Hückel (*b*) et système cyclique de Möbius (*c*). La flèche indique l'inversion de phase dans le système de base.

système cyclique d'orbitales de Hückel. C'est ainsi qu'ont été choisis les systèmes initiaux d'orbitales de base dans le chapitre VIII pour les polyènes.

Si, par un effet stérique (en introduisant, par exemple, des substituants encombrants en certains endroits d'une chaîne linéaire), on obtient qu'une extrémité de la chaîne se torde de 180° par rapport à l'autre extrémité et que l'on ferme alors le cycle, il en résultera un système cyclique de Möbius *) (fig. 113, *c*).

On peut pousser la généralisation encore plus loin en rangeant parmi les systèmes de Hückel les polyènes cycliques possédant un

*) Möbius A. F. (1790-1868): un des plus grands géomètres du XIX siècle. Son apport le plus important à la topologie est la découverte des surfaces unilatérales, dont le célèbre ruban de Möbius. C'est par analogie avec ce dernier que l'on a dénommé le système considéré.

nombre pair (0, 2, 4, ...) de nœuds (inversions de phase dans le système d'orbitales de base) et parmi les systèmes de Möbius ceux à nombre impair de nœuds (1, 3, 5, ...).

En 1964 Heilbronner a trouvé une simple expression pour les racines de l'équation caractéristique qui répondent aux niveaux énergétiques d'un polyène de Möbuis:

$$x = -2\cos\frac{(2k+1)\pi}{N},$$

$$k = 1,\ 2,\ \ldots,\ N. \qquad (11.4)$$

On voit aisément que cette expression est très proche de la relation (8.23) introduite pour les polyènes cycliques de Hückel. La différence devient plus évidente, si l'on recourt au calcul graphique, analogue au procédé de Frost (paragraphe 8.1.3): elle consiste en ce que le polygone représentant un polyène cyclique de Möbius s'inscrit dans un cercle de rayon $2(\alpha - E)/\beta$ suivant la figure 114.

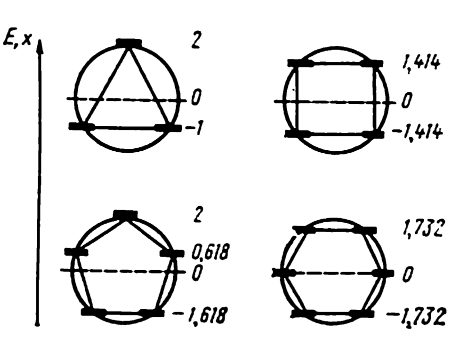


Fig. 114. Calcul graphique de l'énergie des OM pour les polyènes cycliques de Möbius.

PROBLÈME 11.3. Etablir l'équation séculaire pour le cyclobutadiène de Möbius; calculer les énergies des OM et leurs fonctions d'onde. S'assurer que le choix d'un système d'orbitales de base avec deux inversions pour les grbitales atomiques de base conduit aux solutions identiques à celles du paraoraphe 8.1.2.

L'expression (11.4) et l'examen de la figure 114 conduisent à la règle générale d'aromaticité pour les polyènes cycliques (*Tableau 59*).

Tableau 59

Règle d'aromaticité pour les polyènes cycliques

Nombre d'électrons	Type du système	
	Hückel	Möbius
$4q+2$	Aromatique	Antiaromatique
$4q$	Antiaromatique	Aromatique

11.3.2. Règles de Zimmerman pour les réactions péricycliques

D'après le chimiste américain Zimmerman, les propriétés nodales de la série d'orbitales de base du cycle de liaison d'une réaction péricyclique sont la caractéristique prédominante lors de l'estimation de la stabilité de son complexe de transition. Les corrélations semblables à celles présentées dans le *Tableau 59* se vérifient pour des séries de base composées d'orbitales de différentes formes (voir, par exemple, la figure 115).

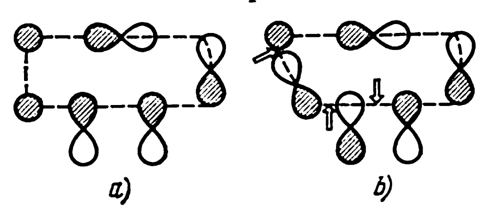


Fig. 115. Systèmes d'orbitales de base du cycle de liaison d'une réaction péricyclique: *a*) de Hückel; *b*) de Möbius. Les flèches indiquent l'inversion de phase.

La présence d'un système cyclique d'orbitales étant le critère principal d'une réaction péricyclique, il devient possible d'estimer la stabilité relative des états transitoires attendus des différentes réactions (leur aromaticité ou antiaromaticité) en ne tenant compte que de la topologie des orbitales de base du cycle de liaison (*Tableau 60*).

Pour pouvoir appliquer les règles du *Tableau 60*, il faut tout d'abord déterminer le cycle de liaison et, après avoir dégagé ses

Tableau 60

Règles de Zimmerman pour les réactions péricycliques permises

Nombre de nœuds n	Topologie	Nombre d'électrons $2m$	
		Réaction thermique	Réaction photochimique
Pair	Hückel	$4q+2$	$4q$
Impair	Möbius	$4q$	$4q+2$

orbitales de base, compter le nombre de nœuds (inversions de phase des orbitales) Z du cycle de liaison et le nombre d'électrons ($2m$) peuplant les orbitales de ce cycle.

Il peut sembler de prime abord qu'il y a quelque chose d'arbitraire dans le procédé de dégagement du cycle liant les orbitales d'une réaction péricyclique. En effet, il découle de la figure 116 que, par exemple, pour les réactions de cycloaddition examinées plus haut (paragraphe 11.1.1) il est possible, à titres égaux, de représenter le cycle de liaison de façons différentes.

Mais il est également facile de se rendre compte que quel que soit le cycle de liaison choisi pour une cycloaddition ($\pi_s^2 + \pi_s^2$),

le nombre de nœuds du cycle (Z) sera toujours pair et, le système comportant $4q$ électrons ($q = 1$), la réaction sera thermiquement interdite. D'autre part, une réaction de cycloaddition ($\pi_s^4 + \pi_s^2$) à ($4q+2$) électrons, où le nombre de nœuds est pair, est thermiquement permise.

Les règles de Zimmerman permettent d'expliquer, pourquoi les cyclisations thermiques conrotationnelles des butadiènes sont permises, alors que les réactions disrotationnelles sont interdites (paragraphe 11.1.2). Il suffit pour le faire d'examiner la topologie du système d'orbitales de base des cycles de liaison Va et Vb et de la confronter aux règles du *Tableau 60*.

Fig. 116. Conservation de la parité des caractéristiques nodales du cycle de liaison des orbitales de base en fonction du choix de leur orientation de départ. Les flèches indiquent les domaines d'inversion du signe affectant l'intégrale de recouvrement.

Soulignons un grand avantage des règles considérées qui sont en fait une conception générale de l'aromaticité pour les systèmes cycliques de Hückel et de Möbius. A la différence de la méthode des diagrammes de corrélation qui exige que l'état transitoire de la réaction présente des éléments de symétrie, l'approche en question est exempte de cette restriction.

PROBLÈME 11.4. En vous basant sur les règles du *Tableau 60*, expliquez le déroulement aisé sans excitation photochimique des cycloadditions ($\pi_s^2 + \pi_s^2$) interdites par symétrie, lorsqu'on utilise comme catalyseurs des métaux de transition. Considérez les divers procédés du choix du système d'orbitales de base.

11.3.3. Analyse des réactions sigmatropiques

On se limitera à examiner les déplacements sigmatropiques [1, *j*] des groupes. En ce qui concerne les migrations des atomes d'hydrogène, l'examen des cycles de liaison des orbitales (fig. 107) permet de classer les déplacements suprafaciaux parmi les systèmes de Hückel et les antarafaciaux parmi ceux de Möbius. On en déduit les règles pour les réactions permises et interdites par symétrie que l'on a regroupées dans le *Tableau 61*.

Si le migrant dans une transposition sigmatropique [1, *j*] est représenté par un groupe plus complexe que l'atome d'hydrogène, il y a possibilité d'analyser de plus près la structure de l'état transitoire de la réaction d'après son résultat stéréochimique. Ainsi, par

Tableau 61

Règles de sélection pour les migrations sigmatropiques (11.3) des atomes d'hydrogène dans les systèmes polyéniques

Nombre d'électrons	Polyène			Migration thermiquement permise
	neutre	cation	anion	
2	—	[1,2]	—	s
4	[1,3]	[1,4]	[1,2]	a
6	[1,5]	[1,6]	[1,4]	s
$4q$	[1,($4q-1$)]	[1,$4q$]	[1,($4q-2$)]	a
$4q+2$	[1,($4q+1$)]	[1,($4q+2$)]	[1,$4q$]	s

exemple, pour les migrations sigmatropiques [1, 2] des alcoyles dans les cations carboniums VIII

VIIIa ⇌ VIIIb

(ces déplacements ont été étudiès en détail) on a pu prouver expérimentalement la conservation de la configuration du centre carboné qui se déplace. Ce résultat est facilement explicable à l'aide des

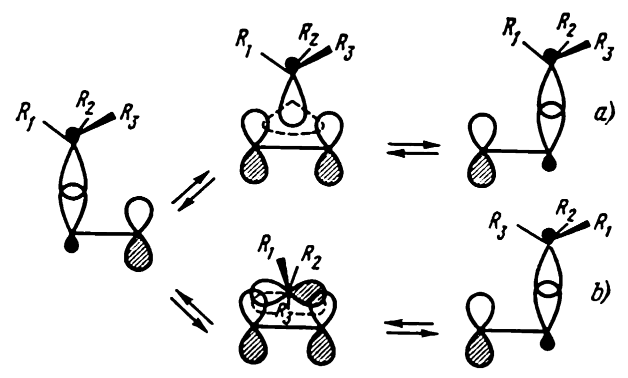


Fig. 117. La rétention (*a*) et l'inversion (*b*) de la configuration du carbone central migrant de l'alcoyle lors de la transposition sigmatropique [1, 2] d'un ion carbonium.

règles de Zimmerman, étant donné que ce système ne peut présenter, pour des raisons stériques, qu'un déplacement suprafacial de l'alcoyle (fig. 117).

En effet, le cycle de jonction représenté sur la figure 117, *a* ($Z = 0$) qui est peuplé de deux électrons dans le cation, est plus privilégié que le cycle de Möbius à deux électrons (fig. 117, *b*, $Z = 1$) (voir le *Tableau 60*).

PROBLÈME 11.5. Déduire les règles générales pour les déplacements sigmatropiques [1, *j*] thermiquement permis des alcoyles chiralés avec rétention et avec inversion de la configuration du centre migrant.

11.3.4. Généralisation de la règle de Woodward-Hoffmann et propriétés des systèmes de Hückel et Möbius d'orbitales de base

On peut généraliser encore davantage (Day, 1975) les règles d'aromaticité (*Tableau 59*) et de sélection des réactions péricycliques permises (*Tableau 60*). Notons tout d'abord que les inversions de signe n'ont lieu dans les cycles de liaison d'orbitales de base que lorsque la base comprend des orbitales *p* (ou toute orbitale à nombre quantique $l \geqslant 1$). Dans ce cas on peut dégager deux types de plans nodaux. Le premier se rattache au recouvrement entre orbitales, le nombre de recouvrements négatifs égalant *Z*. Le second type de plans nodaux correspond à l'inversion de signe à l'intérieur, par exemple, d'une orbitale *p*. Le nombre d'inversions intraorbitales sera désigné par *N*.

On constate en examinant les figures 115 et 116, les formules I, Va, Vb, la figure 117, *a*, *b*, etc., que la parité des nombres *Z* et *N* est la même pour tout cycle choisi. Ainsi, $Z = 0$, $N = 2$ pour le système arbitraire d'orbitales de base de type Hückel (fig. 115, *a*). Pour le système de type Möbius sur la figure 115, *b* $Z = 3$, $N = 3$. L'existence d'une telle relation entre *Z* et *N* permet de simplifier à l'extrême la formulation des règles de Zimmerman. Il suffit de connaître le nombre (*N*) d'orbitales p_σ incluses dans le cycle de liaison de la réaction péricyclique et le nombre ($2m$) d'électrons portés par toutes les orbitales de ce cycle. Il vient alors:

$$\begin{array}{l}\text{Réactions thermiquement permises} \\ \text{(états transitoires aromatiques) } m+N \text{ impair} \\ \\ \text{Réactions photochimiquement permises} \\ \text{(états transitoires antiaromatiques) } m+N \text{ pair}\end{array} \qquad (11.5)$$

Ainsi, pour l'état de transition (fig. 117, *b*) $m = 1$, $N = 1$ et $m + N = 2$: la migration suprafaciale du groupe alcoyle avec inversion de configuration sera interdite par symétrie.

En partant des règles (11.5) on découvre le vrai sens de la règle générale de Woodward et Hoffmann (paragraphe 11.2.3). Divisons le cycle de liaison en mêmes composantes structurales que celles présentées sur le schéma (11.1). Il y a une simple corrélation entre les attaques supra- et antarafaciales et la parité (N_i) des inversions

de signe intraorbitales: un nombre impair d'inversions de signe correspond à l'addition antara d'une composante structurale de la réaction, alors qu'un nombre pair répond à l'addition supra. Cette affirmation est illustrée par le schéma (11.6) qui est à confronter au schéma (11.1):

$\pi_s(N_i=0)$ $\pi_a(N_i=1)$ $\sigma_s(N_i=0)$ $\sigma_s(N_i=2)$ (11.6)

$\sigma_a(N_i=1)$ $\omega_s(N_i=0)$ $\omega_a(N_i=1)$ $\sigma_s(N_i=0)$ $\sigma_a(N_i=1)$

Il est évident que le nombre total N est la somme embrassant toutes les composantes structurales d'une réaction de cycloaddition

$$N = \sum_i N_i ; \quad m = \sum_i m_i ;$$
$$m + N = \sum_i (m_i + N_i), \tag{11.7}$$

où m est pair si le nombre d'électrons de la composante structurale $2m = 4q$ ($q = 0, 1, \ldots$) et impair, si $2m = 4q + 2$ ($q = 0, 1, \ldots$). On établit finalement la relation suivante entre la terminologie de Woodward et Hoffmann et la description basée sur l'analyse des propriétés nodales du cycle de liaison (*Tableau 62*).

Tableau 62

Classification des composantes structurales des réactions péricycliques

m	N	$m + N$	Notations de Woodward-Hoffmann
Pair	Pair	Pair	$(4q)_s$
»	Impair	Impair	$(4q)_a$
Impair	Pair	»	$(4q+2)_s$
»	Impair	Pair	$(4q+2)_a$

En utilisant les corrélations du *Tableau 62* et les relations (11.5) et (11.7) on arrive aisément à comprendre que les règles généralisées de Woodward-Hoffmann sont au fond une conséquence de l'hypothèse sur les caractéristiques nodales des orbitales mutuellement transformables par réaction péricyclique et appartenant aux cycles de liaison des réactifs et des produits.

11.4. APPLICATION DE LA THÉORIE DES PERTURBATIONS À L'ÉTUDE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

Les procédés d'analyse des réactions péricycliques concertées que nous venons d'examiner sont d'une nature purement qualitative; il est donc souhaitable de confronter leurs résultats aux données d'un calcul quantitatif. On présentera au chapitre 13 les résultats d'un calcul non empirique rigoureux de la surface d'énergie potentielle de quelques réactions électrocycliques. Dans le présent paragraphe nous allons considérer les possibilités d'un calcul simplifié s'appuyant sur la théorie des perturbations (paragraphe 1.5), appliqué à l'étude des réactions concertées.

Les calculs que nécessite cette approche ne sont pas compliqués et pourtant elle permet de caractériser *quantitativement* les différences existant entre les réactions concertées permises et interdites par symétrie et de calculer (et non choisir tout simplement sur quelques options) la voie optimale du rapprochement des molécules en interaction: celle qui mène à la réaction.

En conformité avec le principe fondamental de la théorie des perturbations, la fonction d'onde du système en réaction se construit sur les fonctions d'onde des corps réagissants initiaux (non perturbés). L'énergie totale de ce système se compose des énergies des réactifs isolés, ainsi que de celles des termes de perturbation qui fournissent *l'énergie d'interaction*. Le signe et la valeur de cette dernière sont fonction de la forme du paramètre de perturbation dans l'expression du type (1.77) pour l'énergie totale. Dans le cas général ce terme embrasse toutes les formes d'interactions énergétiques entre deux molécules (ions, radicaux) qui se rapprochent: interaction coulombienne, d'induction, répulsion d'échange, transfert de charge, interaction de dispersion. La forme concrète des équations que l'on obtient alors dépend aussi des particularités du formalisme choisi (HMO, PPP, CNDO, etc.). La version que nous allons examiner, la plus simple, est basée sur l'application des orbitales moléculaires de Hückel: c'est la méthode des orbitales intermoléculaires.

11.4.1. Calcul des énergies d'interaction selon la méthode des orbitales intermoléculaires

Cette technique a été proposée par Salem *). Son emploi est indiqué, lorsqu'on veut trouver les voies optimales pour une réaction entre molécules conjuguées avec des systèmes d'orbitales moléculaires π et σ bien distincts. Les orbitales moléculaires du système de molécules en interaction sont construites sur les orbitales moléculaires des

*) Salem L. (né en 1937): physicien-théoricien français, connu grâce à ses travaux relatifs aux calculs des spectres électroniques de molécules organiques et des mécanismes de réactions photochimiques.

réactifs isolés, calculées selon Hückel (chapitre 8). De telles OM sont dites orbitales intermoléculaires. Elles se forment par recouvrement σ des orbitales moléculaires des corps réagissants (voir, par exemple, les structures I, III). La particularité principale de la méthode de Salem est le fait de prendre en compte, de façon explicite, ce type de recouvrement. Le recours aux intégrales de recouvrement permet d'introduire la répulsion électronique qui a lieu lors du rapprochement de systèmes π à couches électroniques remplies. L'importance de cet effet devient évidente, si l'on considère la formation

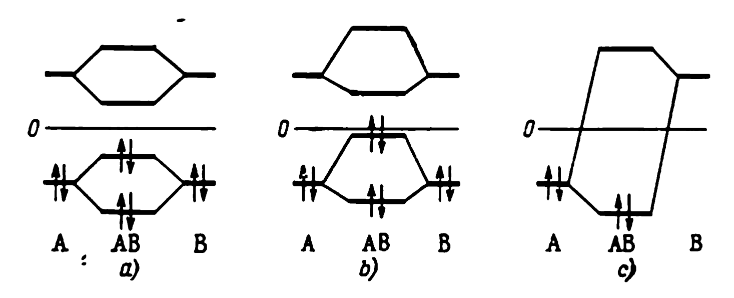


Fig. 118. Stabilisation et déstabilisation des orbitales d'un complexe intermoléculaire AB :

a) formation des orbitales intermoléculaires à partir d'orbitales dégénérées (mélange de premier ordre) sans prise en compte de l'intégrale de recouvrement ; b) formation des orbitales intermoléculaires à partir d'orbitales dégénérées avec prise en compte de l'intégrale de recouvrement ; c) formation des orbitales intermoléculaires à partir d'orbitales non dégénérées des réactifs (mélange d'ordre 2).

d'orbitales intermoléculaires par interaction de deux orbitales moléculaires dégénérées appartenant à deux molécules isolées A et B. Comme c'est montré sur la figure 118 (cf. figure 32), les effets de stabilisation et de déstabilisation de deux orbitales intermoléculaires du complexe AB, formées par mélange des OM dégénérées des réactifs A et B (*perturbation* ou *mélange de premier ordre*) sont égaux en valeur et affectés des signes contraires. L'effet total est donc nul, ce qui ne permet pas d'exprimer l'effet physique important qu'est la répulsion des systèmes atomiques et moléculaires à couches électroniques entièrement remplies *).

L'utilisation de l'intégrale de recouvrement entre les orbitales A et B donne une description correcte de l'interaction répulsive. Comme il découle de la figure 118, *b*, ainsi que des expressions pour les énergies des niveaux liant et antiliant (4.45), (4.46), la déstabilisation est toujours supérieure à la stabilisation : lors du mélange de premier ordre d'orbitales moléculaires occupées l'effet est toujours une répulsion.

*) L'exemple le plus frappant de ce type d'interactions qui est un effet du principe de Pauli (paragraphe 3.2) est la répulsion entre les atomes de gaz inertes.

Dans le cas de molécules conjuguées possédant un système d'orbitales moléculaires occupées et vacantes, le rôle de premier plan dans leur interaction n'est plus celui des effets de mélange des orbitales dégénérées (une dégénérescence stricte est un cas assez rare), mais des *effets de mélange de second ordre*, i.e. interaction entre orbitales moléculaires non dégénérées.

La figure 118, *c* présente un tel mélange résultant de l'interaction d'une orbitale moléculaire liante de la molécule A avec une orbitale moléculaire antiliante de la molécule B. Le niveau liant est un peu « affaissé », ce qui rend l'orbitale moléculaire du complexe AB plus stable. Cet effet de stabilisation est étroitement fonction de la différence d'énergie entre les niveaux participant à l'interaction. Il est d'autant plus prononcé que cette différence est plus petite, ce qui devient clair de la formule générale (1.77).

Lors de l'interaction de deux systèmes conjugués A et B on a à prendre en considération : 1) mélanges de toutes les paires d'orbitales moléculaires occupées et 2) mélanges de toutes les paires OM occupée d'une molécule-OM vacante de l'autre. Les interactions du premier type (à 4 électrons) fournissent l'effet total de déstabilisation, notamment, répulsion entre A et B, les interactions du second type stabilisent le complexe AB, attraction entre A et B.

La répulsion coulombienne étant négligée, l'hamiltonien total peut s'écrire, dans la méthode de Hückel, sous forme de la somme

$$\mathbf{H} = \sum_{ij} \mathbf{h}_i^{\prime}(j), \tag{11.8}$$

où $\mathbf{h}$ (j) est l'opérateur hamiltonien pour une molécule isolée qui est en interaction avec les autres

$$\mathbf{h} = \mathbf{t} + \mathbf{v} + \mathbf{v}', \tag{11.9}$$

$\mathbf{t}$ et $\mathbf{v}$ étant les opérateurs énergie cinétique et potentielle des noyaux et des électrons à l'intérieur d'une molécule isolée, alors que $\mathbf{v}'$ est le potentiel moyen issu du rapprochement de deux molécules. Il est posé que ce terme n'affecte pas l'orthogonalité des orbitales intramoléculaires (OM A et B).

Le sens physique de l'énergie d'interaction ($J_{ii'}$) entre deux orbitales moléculaires (i et i') de deux molécules A et B est rendu clair par le calcul de l'élément matriciel $h_{ii'}$:

$$h_{ii'} = \int \Psi_i \mathbf{h} \Psi_{i'}\, d\tau = \int \Psi_i \left[\frac{1}{2}(\mathbf{t}+\mathbf{v})\right] \Psi_{i'}\, d\tau + \\ + \int \Psi_i \left[\frac{1}{2}(\mathbf{t}'+\mathbf{v}')\right] \Psi_{i'}\, d\tau + \int \Psi_i \left[\frac{1}{2}(\mathbf{v}+\mathbf{v}')\right] \Psi_{i'}\, d\tau = \\ = \frac{1}{2}\varepsilon_i S_{ii'} + \frac{1}{2}\varepsilon_{i'} S_{ii'} + J_{ii'}, \tag{11.10}$$

où Ψ_i, $\Psi_{i'}$, ε_i et $\varepsilon_{i'}$ sont les orbitales moléculaires correspondantes des molécules A et B et leurs énergies. Ces OM étant représentées sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO), les intégrales de (11.10) sont traduites par les intégrales d'orbitales atomiques χ_μ (molécule A) et χ_ν (molécule B):

$$\beta_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \left[\frac{1}{2} (\nu + \nu') \right] \chi_\nu \, d\tau \tag{11.11}$$

et

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu \, d\tau, \tag{11.12}$$

vu la faible valeur de ces expressions, il suffit de tenir compte des seuls centres atomiques μ et ν qui se rapprochent lors de l'interaction de A et B.

En vertu des restrictions générales de la théorie des perturbations qui sert de base à l'approche énoncée, on impose aux quantités $S_{\mu\nu}$ la restriction

$$S_{\mu\nu} \leqslant 0{,}2. \tag{11.13}$$

La relation (11.13) limite en fait à 2,3-2,5 Å la distance entre deux centres atomiques qui se rapprochent, car à des distances inférieures le recouvrement $p_\sigma p_\sigma$ devient plus grand que 0,2 et les perturbations ne peuvent plus être considérées comme petites.

Après avoir pris en compte, à l'aide de relations générales de type (1.77), (1.78) ajustées sur les hypothèses faites, toutes les interactions (mélanges) paires des orbitales moléculaires issues des molécules A et B, Salem a obtenu l'expression générale suivante pour l'énergie d'interaction des molécules A et B à couches électroniques entièrement remplies:

$$\begin{aligned} E_{\text{int}} = & -\sum_{\mu,\nu} (q_\mu + q_\nu) \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu} + \\ & + 2 \sum_{i}^{\text{occ.}} \sum_{i'}^{\text{vac.}} \frac{\left(\sum_{\mu\nu} c_{i\mu} c_{i'\nu} \beta_{\mu\nu}\right)^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_{i'}} + \\ & + 2 \sum_{i'}^{\text{occ.}} \sum_{i}^{\text{vac.}} \frac{\left(\sum_{\mu\nu} c_{i\mu} c_{i'\nu} \beta_{\mu\nu}\right)^2}{\varepsilon_{i'} - \varepsilon_i}; \quad \begin{cases} \mu, & i \in A; \\ \nu, & i' \in B. \end{cases} \end{aligned} \tag{11.14}$$

La première somme dans (11.14) exprime la répulsion entre les systèmes moléculaires rapprochés à couches électroniques complètes.

Le second et le troisième termes décrivent l'attraction résultant de la formation d'orbitales par mélange d'OM occupées d'une molécule avec des OM vacantes de l'autre.

Pour le cas d'interaction de molécules polaires l'expression (11.14) est à compléter par un terme définissant l'interaction de Coulomb:

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{D} \sum_{\mu\nu} Z_\mu Z_\nu \gamma_{\mu\nu}, \qquad (11.15)$$

où D est la constante diélectrique du milieu (en phase gazeuse $D = 1$) ; Z_μ, Z_ν les charges sur les atomes et $\gamma_{\mu\nu}$ l'intégrale coulombienne bicentrique que l'on peut poser égale à $r_{\mu\nu}^{-1}$ dans l'approximation HMO.

Les relations (11.14), (11.15) sont applicables au calcul des énergies d'interaction avec les orbitales moléculaires obtenues aussi bien par la méthode HMO que par la méthode PPP.

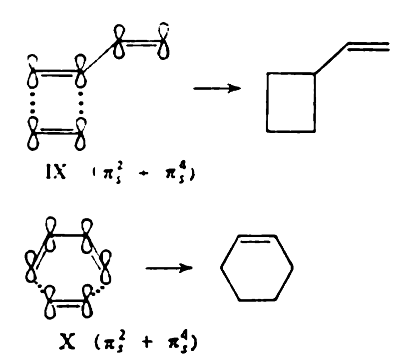
11.4.2. Calcul des tronçons initiaux du chemin d'une réaction chimique

Les relations (11.14), (11.15) s'avèrent le plus efficaces dans le calcul de l'orientation relative des molécules conjuguées interagissantes au niveau des tronçons initiaux de la voie empruntée par la réaction chimique entre ces molécules. A ce stade, lorsque les corps réagissants sont encore suffisamment éloignés l'un de l'autre, il est possible de négliger les déformations des liaisons moléculaires se manifestant directement dans la zone réactionnelle. Ces déformations (modifications des longueurs de liaison et des angles, ruptures et formations de liaisons) ne peuvent être décrites dans l'approximation de la théorie des perturbations qui n'a affaire qu'aux orbitales moléculaires de molécules isolées.

L'approche basée sur la théorie des perturbations fixe l'attention sur l'établissement de la configuration géométrique optimale des molécules en interaction, lorsque, en suivant le chemin réactionnel, elles se rapprochent de l'état transitoire.

Plus l'énergie d'interaction (E_{int}) est faible (en tenant compte du signe), plus la configuration concernée est favorisée. Dans le cas d'une réaction bicentrique le calcul de l'énergie d'interaction pour les différentes dispositions relatives des molécules réagissantes permet de déterminer les sites privilégiés de la réaction, par exemple, l'orientation d'une substitution (en *o*, *m* ou *p* du benzène monosubstitué lors d'une substitution électrophile). S'il s'agit d'une réaction à plusieurs centres, la comparaison des valeurs de E_{int} des différentes configurations transitoires définit la stéréospécificité de la réaction.

Considérons à titre d'exemple le choix entre deux directions possibles de la cycloaddition de l'éthylène sur le butadiène



IX $(\pi_s^2 + \pi_s^4)$

X $(\pi_s^2 + \pi_s^4)$

Comme les deux molécules réagissantes appartiennent aux hydrocarbures alternants, les charges π sont nulles sur tous les atomes et l'énergie d'interaction n'est déduite que de la relation (11.14). Profitons-nous des orbitales du butadiène et de l'éthylène (chapitre 8), de leurs niveaux énergétiques en unités d'intégrale de résonance type $\beta_{C-C} = \beta^0$ et écrivons à part les termes de répulsion et d'attraction électronique de (11.14). En le faisant, dégageons la contribution de l'interaction entre la dernière orbitale moléculaire occupée et la première orbitale moléculaire vacante, apportée au dernier terme (première somme de la parenthèse).

Pour la structure IX, addition $(\pi_s^2 + \pi_s^2)$, la contribution énergétique des termes isolés à l'énergie d'interaction est égale à

$$\begin{aligned} E_{\text{rép}} &= -2\beta_{11'}S_{11'} - 2\beta_{22'}S_{22'}; \\ E_{\text{at}} &= \frac{1}{\beta}\,[(0{,}444\beta_{11'}^2 - 0{,}548\beta_{11'}\beta_{22'} + \\ &\quad + 0{,}172\beta_{22'}^2) + (0{,}104\beta_{11'}^2 - 0{,}340\beta_{11'}\beta_{22'} + 0{,}276\beta_{22'}^2)]. \end{aligned} \tag{11.16}$$

Pour la structure X, addition $(\pi_s^2 + \pi_s^4)$:

$$\begin{aligned} E_{\text{rép}} &= -2\beta_{11'}S_{11'} - 2\beta_{42'}S_{42'}; \\ E_{\text{at}} &= \frac{1}{\beta}\,[(0{,}444\beta_{11'}^2 + 0{,}888\beta_{11'}\beta_{42'} + \\ &\quad + 0{,}444\beta_{42'}^2) + (0{,}104\beta_{11'}^2 - 0{,}208\beta_{11'}\beta_{42'} + 0{,}104\beta_{42'}^2)]. \end{aligned} \tag{11.17}$$

PROBLÈME 11.6. En vous servant des orbitales moléculaires de l'éthylène et du butadiène (8.15), (8.22), faites le calcul de E_{int} selon la formule (11.14) et vérifiez si les relations obtenues (11.16), (11.17) sont correctes.

Pour pouvoir mener le calcul jusqu'à la valeur numérique des énergies d'interaction, il est nécessaire d'évaluer les intégrales de résonance $\beta_{\mu\nu}$. On se sert à cet effet de la proportionnalité des intégra-

les de résonance et des intégrales de recouvrement, voir les relations (7.24), (9.11):

$$\beta_{\mu\nu} = KS_{\mu\nu}\beta. \qquad (11.18)$$

Pour le calcul basé sur les fonctions d'onde de la méthode HMO il est recommandé d'utiliser $K = 3$; dans le cas des fonctions d'onde de la méthode PPP on prend $K = 14$; β est usuellement posée égale à -3 eV.

Retournons aux relations (11.16), (11.17) et, sans essayer pour le moment d'obtenir leurs valeurs numériques, confrontons les valeurs de leurs termes isolés. Compte tenu de (11.18), on peut considérer que pour le même rapprochement des corps réagissants dans les configurations IX et X les énergies de répulsion $E_{\text{rép}}$ seront approximativement égales. La comparaison des énergies d'attraction met en évidence la distinction principale entre ces mêmes composantes qui sont conditionnées par le mélange des dernières OM occupées et des premières OM vacantes. Pour la configuration IX le terme croisé dans cette partie de la somme totale est négatif, compensant la contribution stabilisante des autres termes. Dans le cas de la configuration X tous les termes de la composante analogue ont les mêmes signes correspondant à la stabilisation de cette structure.

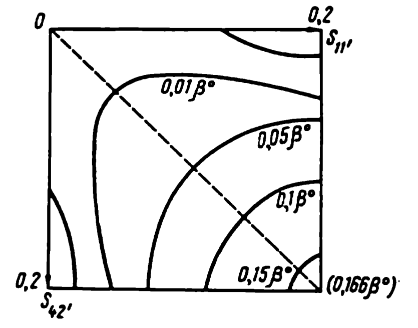


Fig. 119. Energie d'interaction en fonction des intégrales de recouvrement lors du rapprochement des centres du butadiène et de l'éthylène dans une configuration de type X. $S_{\mu\nu}$ $(2p_{\sigma}2p_{\sigma}) \leqslant 0{,}2$, ce qui correspond à la distance de 2,37 Å.

En portant (11.18) dans (11.17) on obtient l'expression complète de l'énergie d'interaction (en unités β) pour la configuration X:

$$E_{\text{int}} = -1{,}06\,(S^2_{11'} + S^2_{42'}) + 6{,}12 S_{11'} S_{42'}. \qquad (11.19)$$

Les intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques $S_{\mu\nu}$ étant des fonctions directes des distances internucléaires $r_{\mu\nu}$, l'expression (11.19) est au fond une forme analytique de la surface d'énergie potentielle, où la caractéristique énergétique est représentée par l'énergie d'interaction. La figure 119 présente la zone de la surface d'énergie potentielle de la réaction du butadiène avec l'éthylène, qui correspond au rapprochement des réactifs dans une configuration de type X.

Au fur et à mesure que les réactifs se rapprochent, l'énergie d'interaction augmente. Le tracé pointillé indique le chemin optimal de la réaction, ligne de la plus grande courbure de la surface énergéti-

que, c'est-à-dire, la crête de cette surface, le long de laquelle les molécules réagissantes se rapprochent au début de la réaction. Il découle de la figure 119 que le chemin réactionnel calculé est lié à un rapprochement simultané et régulier des centres correspondants. Telle est justement la condition d'une réaction de cycloaddition concertée et synchrone. Ce résultat a été confirmé par le calcul strict *ab initio* de la surface d'énergie potentielle de la réaction entre le butadiène et l'éthylène.

PROBLÈME 11.7. Déterminer à l'aide de la méthode des orbitales intermoléculaires la configuration optimale du rapprochement de deux molécules du butadiène pour les tronçons initiaux du chemin réactionnel:

a) b) c) d)

PROBLÈME 11.8. A l'aide de la théorie des orbitales intermoléculaires déterminer la direction probable de la cyclodimérisation des imines:

a) $H_2C{=}NH + HN{=}CH_2 \rightarrow$ $H_2C{-}NH$ / $HN{-}CH_2$ (cycle)   b) $H_2C{=}NH + H_2C{=}NH \rightarrow$ $H_2C{-}NH$ / $H_2C{-}NH$ (cycle)

11.5. ORBITALES LIMITES DES MOLÉCULES RÉAGISSANTES ET CHEMIN OPTIMAL D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

Le rôle particulier des orbitales limites dans la détermination de la voie préférentielle d'une réaction péricyclique découle des expressions (11.16), (11.17) déduites dans le paragraphe 11.4.2. Ce rôle se dégage également de l'examen des diagrammes de corrélation (fig. 109 à 112) qui montrent que c'est la corrélation entre les dernières orbitales moléculaires occupées et les premières orbitales vacantes qui détermine le caractère permis ou interdit par symétrie de telle ou telle réaction.

Bien que, dans le cas général, il soit nécessaire de prendre en considération la corrélation de toutes les OM et que dans le calcul de E_{int} il puisse y avoir des contributions considérables provenant du mélange d'orbitales moléculaires éloignées des limites, c'est notamment l'interaction des orbitales limites des réactifs qui joue le rôle déterminant pour le choix de l'orientation optimale des molécules réagissantes au début de la réaction. Cette idée qui appartient à Fukui (voir le paragraphe 8.9.3), outre les réactions péricycliques a été étendue par son auteur à plusieurs autres types de réactions con-

certées. Le principe de base consiste à considérer comme les plus aisées les réactions chimiques, dans lesquelles l'orientation réciproque des réactifs assure le meilleur recouvrement de la dernière orbitale occupée d'une molécule avec la première orbitale vacante de l'autre. Pour trouver la voie optimale de la réaction il faut, connaissant la structure des OM limites, dégager le mode de rapprochement des réactifs correspondant à la valeur maximale de l'intégrale de

Fig. 120. Structure et niveaux énergétiques (en MINDO/3) des OM limites du méthylène et de l'éthylène.

recouvrement entre ces orbitales moléculaires et, donc, à leur mélangeage maximal dans le complexe intermédiaire et au plus grand transfert de charge à partir de la dernière OM occupée d'une molécule vers la première OM vacante de l'autre.

Cette approche constitue une bonne technique qualitative simplifiée que l'on peut appliquer à l'étude des conditions stériques d'une réaction et qui ne remplace pas, mais complète utilement dans un certain nombre de cas les méthodes plus générales des diagrammes de corrélation et de la théorie des perturbations. On va examiner quelques exemples d'application de la méthode des orbitales limites.

Les réactions des carbènes singulets avec les oléfines sont hautement stéréospécifiques. Ainsi, si c'est une oléfine *cis* qui entre en

(11.20)

réaction, le produit d'interaction est un cyclopropane, dont les substituants R sont disposés exclusivement en *cis* par rapport au plan du cycle trigonal. Dans le cas d'une oléfine *trans* la réaction conduit à un cyclopropane *trans*-substitué. La stéréospécificité de l'addition d'un carbène singulet aux oléfines indique le caractère concerté de cette réaction.

On pourrait croire que le rapprochement des réactifs suivant le schéma (11.20) qui répond à la voie dite σ doit conduire au chemin réactionnel le plus avantageux. Mais l'analyse de la structure des orbitales limites du méthylène et de l'éthylène (fig. 120) conduit à un résultat intéressant. Comme le montre la figure 121, lors d'un rapprochement σ symétrique le recouvrement entre les paires des OM limites du méthylène et de l'éthylène est absent et ce mode de rapprochement est donc défavorisé. Par contre, lorsque le méthylène se rapproche de l'éthylène de façon à ne conserver qu'un seul plan de symétrie, voie π (fig. 121, *b*), les orbitales moléculaires limites des réactifs se recouvrent en phase, ce qui donne une configuration stable du complexe intermédiaire. Il existe encore un rapprochement possible suivant la voie σ, mais avec un plan de symétrie de moins par rapport à la voie symétrique (fig. 121, *c*). Il y a dans ce cas un

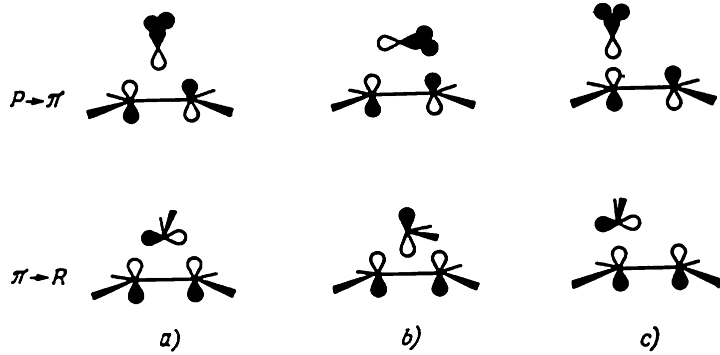


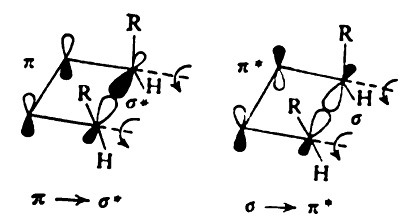
Fig. 121. Recouvrement des OM limites du méthylène et de l'éthylène en fonction du mode de rapprochement:
a) rapprochement σ symétrique; *b*) rapprochement π; *c*) rapprochement σ asymétrique.

recouvrement différent de zéro des OM limites. Ce déroulement de la réaction est plus favorisé que la voie σ symétrique (fig. 121, *a*).

Comme on peut s'y attendre d'après les résultats de cet examen et comme le montrent les calculs détaillés de la surface d'énergie potentielle de la réaction entre le méthylène singulet et l'éthylène, la voie privilégiée est intermédiaire entre la voie π et la voie σ asymétrique. Les résultats du calcul de la section de la surface d'énergie potentielle dans le plan de trois carbones sont présentés sur la figure 122. Ce n'est qu'au voisinage immédiat des molécules d'éthylène et de méthylène, lorsque la méthode des orbitales limites liée aux approximations de la théorie des perturbations n'est plus valable, que le méthylène s'oriente conformément à la voie σ.

PROBLÈME 11.9. Utiliser les règles générales de Woodward-Hoffmann et les règles de Zimmerman pour choisir la configuration du complexe intermédiaire dans la réaction du méthylène singulet avec l'éthylène.

On peut également utiliser l'idée générale de l'approche dans le cas d'une réaction intramoléculaire: la réaction se propage en direction du recouvrement maximal des OM limites des fragments interagissants. Si la réaction électrocyclique d'ouverture du cycle cyclobuténique est considérée en tant qu'une addition ($\pi^2 + \sigma^2$), l'approche en question permet de comprendre, pourquoi la coordonnée conrotationnelle de la réaction est préférée à la coordonnée disrotationnelle:



Parmi toutes les orbitales moléculaires limites mélangées c'est la paire dernière OM occupée-première OM vacante (orbitales aux

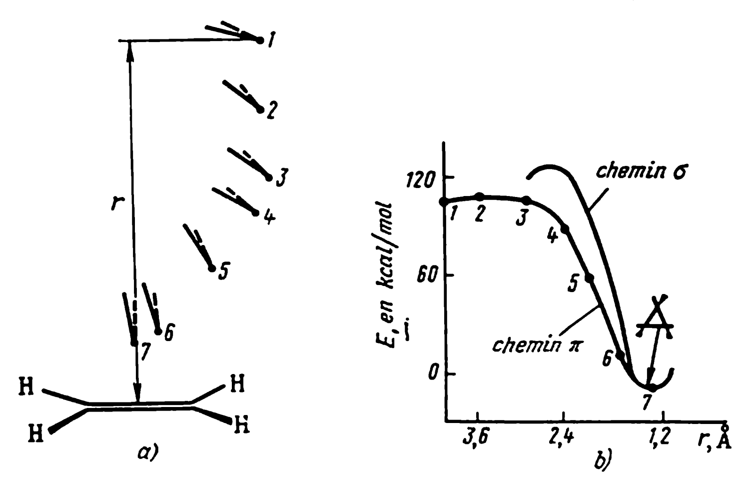
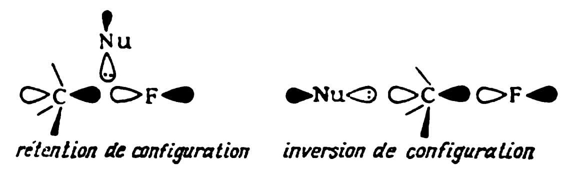


Fig. 122. Géométrie du rapprochement (*a*) et section de la surface d'énergie potentielle (*b*) de la réaction d'addition du méthylène singulet à l'éthylène (Dewar, technique MINDO/3). A grandes distances on voit prédominer l'orientation répondant à la voie π. Plus les molécules sont proches, plus la contribution de la voie σ asymétrique est élevée. Le zéro d'énergie est représenté par l'énergie du cyclopropane.

niveaux énergétiques les plus voisins) qui contribue le plus à l'énergie d'interaction. Il suffit donc, dans la plupart des cas, de se limiter à l'analyse de l'interaction de ce couple d'OM limites. Ainsi, un des plus importants résultats stéréochimiques de la chimie organique,

l'inversion de Walden (inversion de la configuration du carbone tétraédrique dans une substitution nucléophile bimoléculaire), est aisément déduite de l'examen de la direction du recouvrement maximal de la dernière orbitale occupée de l'agent nucléophile (l'orbitale de la paire non partagée) avec l'orbitale σ^* de la liaison rompue.

Pour conserver la configuration du tétraèdre, il faudrait que l'agent nucléophile Nu: attaque du côté de la liaison qui se rompt et qu'il occupe l'emplacement du groupe substitué (dans le cas considéré). Mais le recouvrement des OM limites assurant la stabilité de la structure concernée ne serait pas atteint dans cette option. Un tel recouvrement a lieu, lorsque le nucléophile attaque du côté opposé au groupe substitué; on assiste alors à l'inversion de la configuration tétraédrique du carbone au cours de la réaction



rétention de configuration *inversion de configuration*

On trouvera dans le chapitre 13 certaines données plus détaillées sur la structure de l'état transitoire et le chemin optimal de la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire sur le carbone saturé.

PROBLÈME 11.10. Pearson (1970) a observé la conservation de la configuration de l'atome de carbone dans la réaction d'addition oxydante des alcoyles halogénés aux complexes d'iridium de type IrL_4 à structure carrée plane:

$$R_1R_2R_3CI + IrL_4 \rightarrow IrL_4C(R_1R_2R_3)I$$

Expliquer ce résultat à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires limites.

CHAPITRE 12

MÉTHODES SEMI-EMPIRIQUES SCF TOUTES VALENCES

L'approximation d'électrons π ne peut être appliquée au calcul des molécules non conjuguées. Il y a en outre certaines propriétés des composés conjugués, déterminées, par exemple, par les électrons situés sur les orbitales des paires non partagées des hétéroatomes, que l'on ne peut décrire dans le cadre de l'approximation π. Mentionnons enfin encore un résultat important découlant d'un calcul précis. Comme en témoigne la figure 123, où l'on a représenté à titre d'exemples typiques les diagrammes de disposition des niveaux énergétiques dans les molécules de benzène, de naphtalène et de cytosine, une des exigences primordiales de l'approximation π, selon laquelle tous les niveaux π doivent être placés plus haut que les niveaux des orbitales moléculaires σ, n'est pas satisfaite même pour les molécules conjuguées types. En même temps les niveaux énergétiques des orbitales atomiques $1s$, dont les électrons sont au voisinage immédiat du noyau (orbitales de cœur), sont séparés des orbitales des électrons de valence par un écart énergétique considérable. Cela permet de considérer le noyau avec les électrons voisins comme un cœur presque non polarisé.

Tous ces facteurs contribuent à l'importance des méthodes quanto-chimiques réunissant les principes généraux des calculs semi-empiriques dans l'approximation de champ self-consistent et l'approximation toutes valences (prise en compte exacte de toutes les *orbitales de valence*). Ces méthodes constituent un pas en avant par rapport à la méthode EHMO décrite plus haut.

12.1. MÉTHODES CNDO

La méthode CNDO a été développée par Pople (1965) en vue d'étudier la structure électronique et spatiale des molécules (inorganiques comme organiques) comportant des éléments de la seconde période. Par la suite la méthode a été étendue aux éléments des périodes 3 et 4, jusqu'à l'atome de brome. Comme l'indique son appel-

lation abrégée, la méthode a pour base l'approximation du recouvrement différentiel nul *) (voir le chapitre 7).

L'approximation du recouvrement différentiel nul est le mieux justifiée pour les systèmes π. Ainsi, l'intégrale de recouvrement $S_{\pi\pi} \approx 0{,}25$ pour les orbitales atomiques p_z des carbones voisins de

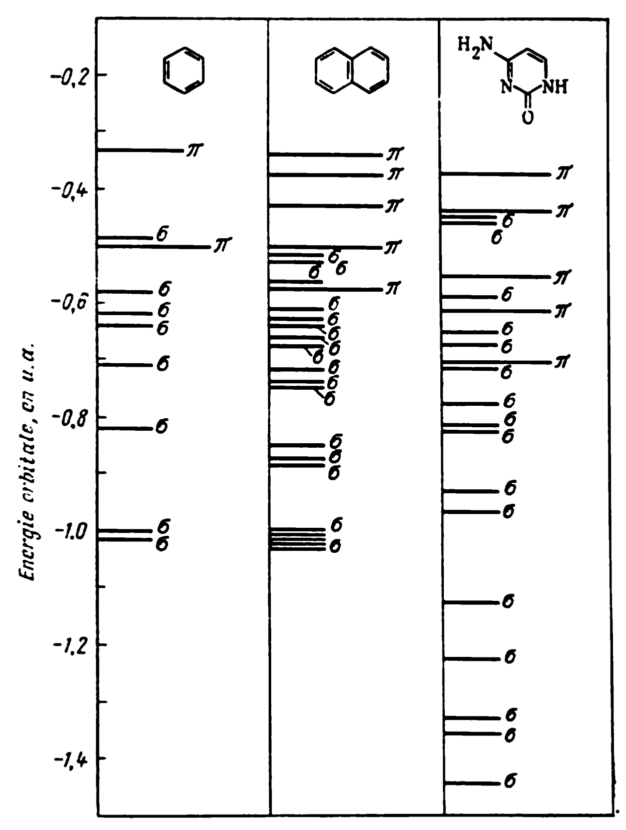


Fig. 123. Diagramme de disposition des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires du benzène, du naphtalène et de la cytosine.

la molécule de benzène, alors que l'intégrale de recouvrement entre les orbitales p_σ de ces mêmes atomes $S_{\sigma\sigma} \approx 0{,}5$. Négliger ces valeurs équivaut à accepter de grosses erreurs dans le calcul. La difficulté est levée grâce à des paramétrisations appropriées des intégrales.

Soulignons le caractère plus compliqué des calculs faits selon les méthodes SCF MO toutes valences. Le nombre d'orbitales atomiques

*) CNDO-Complete Neglecting of Differential Overlaping (négligence complète du recouvrement différentiel).

de base à prendre en compte dans ces méthodes est 4 à 5 fois celui d'une méthode ne s'intéressant qu'aux électrons π. Pour ne citer qu'un exemple, la molécule de naphtalène comporte 10 orbitales π (orbitales atomiques p_z), alors que le nombre total d'orbitales de valence (orbitales $2s$ et $2p$ des carbones et $1s$ des hydrogènes) s'élève à 48. Avec l'augmentation de la base d'orbitales atomiques le temps de calcul sur ordinateur croît dans une grande proportion : pour une base N fois plus grande le temps de calcul est N^4 fois plus long.

12.1.1. Paramétrisation en CNDO/2

La forme des éléments matriciels des méthodes PPP (7.32) et CNDO (7.25), (7.26) témoigne de la communauté de la caractéristique physique des paramètres principaux dans les deux méthodes. Pour la méthode CNDO ces paramètres sont les valeurs des intégrales de résonance $\beta_{\mu\nu}$, les intégrales $U_{\mu\mu}$, les intégrales de cœur V_{AB} et les intégrales de répulsion interélectronique γ_{AB}. Comme c'est aussi le cas dans la méthode PPP, le paramètre empirique principal, ajustable de façon à reproduire une propriété donnée ou un ensemble de propriétés moléculaires, est l'intégrale de résonance $\beta_{\mu\nu}$.

Les intégrales de répulsion coulombienne qui ne sont fonction que du type des atomes A et B (voir le paragraphe 7.4) sont déterminées par voie théorique à l'aide d'orbitales atomiques $2s$ de Slater (formule 7.18).

Les intégrales de résonance $\beta_{\mu\nu}$ sont évaluées d'après (7.24), soit

$$\beta_{\mu\nu} = \beta^0_{AB} S_{\mu\nu}, \qquad (12.1)$$

où les paramètres β^0_{AB} ne dépendent que du type des atomes voisins et non des orbitales ; on les trouve en tant que demi-somme des grandeurs suivantes :

$$\beta^0_{AB} = \frac{1}{2}(\beta^0_A + \beta^0_B). \qquad (12.2)$$

Les valeurs de β^0_A sont choisies de telle sorte que les différences d'énergies orbitales ($\varepsilon_i - \varepsilon_j$) et les coefficients de développement des OM en LCAO coïncident le mieux avec les résultats des calculs non empiriques conduits avec les mêmes fonctions de base. Les valeurs de β^0_A utilisées en CNDO sont données ci-dessous :

Atome	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$-\beta^0_A$, eV	9	9	13	17	21	25	31	39

On estime V_{AB} selon la formule

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB}. \qquad (12.3)$$

$(Z_B\gamma_{AB} - V_{AB})$ étant intégrale de pénétration, l'estimation (12.3) fait voir que les intégrales de pénétration sont négligées (de même que dans la méthode PPP). L'intégrale $U_{\mu\mu}$ peut être tirée de l'expression (12.4) décrivant l'énergétique de la perte d'un électron par une orbitale atomique

$$I_\mu = E^+ - E = -U_{\mu\mu} - (Z_A - 1)\,\gamma_{AA}, \qquad (12.4)$$

E^+ étant l'énergie du cation de l'atome A ; E l'énergie de l'atome neutre ; Z_A la charge du cœur de l'atome A.

On tire les valeurs des potentiels d'ionisation I_μ des données spectroscopiques (ces potentiels sont connus pour la plupart des éléments chimiques). La méthode CNDO, ainsi que les autres méthodes toutes valences, considère comme états valents les états s, p et d. En même temps, on trouvera sûrement dans toute molécule des orbitales atomiques à densité électronique excédentaire par rapport à l'atome libre. Pour les OA de ce type $U_{\mu\mu}$ est déduite de la formule

$$-A_\mu = U_{\mu\mu} + Z_A\gamma_{AA}, \qquad (12.5)$$

où A_μ est l'affinité électronique de l'orbitale μ. Pour rendre possible une description simultanée et satisfaisante de la perte et de l'acquisition d'électrons par les orbitales, il est naturel de faire la moyenne des estimations (12.4) et (12.5)

$$-\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) = U_{\mu\mu} + \left(Z_A - \frac{1}{2}\right)\gamma_{AA}. \qquad (12.6)$$

Les valeurs numériques de $1/2\,(I_\mu + A_\mu)$ sont données ici (en eV) pour les divers atomes de la seconde période:

Atome . . .	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$1/2\,(I_s+A_s)$	7,176	3,106	5,946	9,594	14,051	19,316	25,390	32,272
$1/2\,(I_p+A_p)$	—	1,258	2,563	4,001	5,572	7,275	9,11	11,080

Compte tenu de (12.3) et (12.6), les éléments de matrice diagonaux (7.26) prennent la forme

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) + \left[(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}\,(P_{\mu\mu} - 1)\right]\gamma_{AA} + \sum_{B\neq A}{}'\,(P_{BB} - Z_B)\,\gamma_{AB}, \quad \mu \in A.$$

La paramétrisation de la méthode CNDO, dans laquelle V_{AB} et $U_{\mu\mu}$ sont déduites de (12.3) et (12.6), est la plus usitée. On l'a dénommée CNDO/2. Dans le cadre de cette paramétrisation les éléments matriciels non diagonaux $F_{\mu\nu}$ sont tirés de la formule

$$F_{\mu\nu} = \beta^0_{AB}S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \quad \mu \neq \nu. \qquad (12.7)$$

12.1.2. Energie totale en CNDO/2

Dans l'approximation CNDO/2 l'énergie totale d'une molécule peut s'écrire sous forme de la somme des termes atomiques E_A et diatomiques E_{AB}:

$$E_{tot} = \sum_A E_A + \sum_{A<B}\sum E_{AB}, \tag{12.8}$$

où E_A et E_{AB} peuvent être représentés comme suit

$$E_A = \sum_{\mu\in A} P_{\mu\mu}U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{AA}^2\gamma_{AA} - \frac{1}{4}\gamma_A\gamma_{AA} \sum_{\mu}\sum_{\nu}{}_{\in A} P_{\mu\nu}^2; \tag{12.9}$$

$$E_{AB} = 2\sum_{\mu\in A}\sum_{\nu\in B} P_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu} - (P_{AA}Z_B + P_{BB}Z_A)\gamma_{AB} +$$

$$+ P_{AA}P_{BB}\gamma_{AB} - \frac{1}{2}\gamma_{AB}\sum_{\mu\in A}\sum_{\nu\in B} P_{\mu\nu}^2 + \frac{Z_AZ_B}{R_{AB}}. \tag{12.10}$$

12.1.3. Distributions électroniques et moments dipolaires

La méthode CNDO/2 donne les meilleurs résultats, lorsqu'on l'applique à l'étude de la distribution électronique dans les molécules et au calcul du moment dipolaire qui est trouvé comme somme de deux termes:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{ponct} + \vec{\mu}_{hybr}.$$

Le moment dipolaire ponctuel $\vec{\mu}_{ponct}$ (en debayes) est déduit de la distribution ponctuelle des charges sur les atomes de la molécule:

$$\vec{\mu}_{ponct} = 4{,}8\sum_A (Z_A - P_{AA})\vec{R}_A,$$

$\vec{R}_A$ étant le rayon-vecteur de l'atome A en Å; $\vec{\mu}_{hybr}$ le moment d'hybridation résultant de la non-coïncidence du barycentre de la distribution électronique de l'atome A avec ses coordonnées; la projection de $\vec{\mu}_{hybr}$ sur l'axe des x est donnée par

$$\mu_{hybr.\,x} = -14{,}674\sum_A \zeta_A^{-1} P_{2s_A 2p_A}.$$

où ζ_A est l'exponentielle orbitale de l'atome A; $P_{2s_A2p_A}$ est l'ordre de la liaison entre les orbitales atomiques $2s_A$ et $2p_A$ de l'atome A.

Notons que la précision du calcul des moments dipolaires dépend dans une grande mesure du bon choix de la géométrie moléculaire. En l'absence de données géométriques précises on peut utiliser des angles de valence et des longueurs de liaison moyens pour une série donnée de composés.

Tableau 63

Moments dipolaires de quelques molécules, en D

Composé	CNDO/2	*ab initio*	Expérience
LiH	—6,16	—6,002	—5,882
BeH	—0,67	—0,282	—
CH	1,87	1,773	1,460
OH	1,78	1,780	1,660
FH	1,86	1,942	1,819
CO	—0,64	—0,077	—0,112
H_2O	2,10	1,997	1,846
NH_3	1,97	1,760	1,468
HCN	2,48	2,110	2,986
Méthanol	1,94	—	1,690
Formaldéhyde	1,98	1,006	2,339
Fluoroforme	1,66	—	1,645
Nitrobenzène	5,33	—	4,280

Dans le *Tableau 63* des données expérimentales sont confrontées aux résultats du calcul des moments dipolaires de quelques molécules par les méthodes CNDO/2 et *ab initio*. Les résultats des deux méthodes, très voisins, sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales.

12.1.4. Application de la technique CNDO/2 au calcul des caractéristiques géométriques des molécules et de leurs configurations

Pour pouvoir obtenir, à l'aide des méthodes prenant en compte toutes les orbitales de valence, les valeurs numériques des caractéristiques géométriques des molécules (longueurs de liaisons, angles de valence et de torsion), il est nécessaire de déterminer au préalable le minimum de l'énergie totale par rapport aux coordonnées internes. Le nombre de coordonnées internes d'une molécule est égal à $3N - 6$, N étant le nombre d'atomes. La détermination du minimum de l'énergie totale se présente donc comme une tâche assez laborieuse, surtout en l'absence d'éléments de symétrie.

Malheureusement, on n'a pas pu trouver jusqu'à présent, dans le cadre des méthodes toutes valences, une corrélation satisfaisante entre les longueurs des liaisons de valence et une caractéristique quelconque de la liaison concernée par le calcul, telle que la corrélation entre la longueur et l'ordre d'une liaison dans les théories se limi-

tant aux électrons π (équation 8.60). On est donc forcé d'utiliser les méthodes directes de détermination du minimum de l'énergie totale en fonction des coordonnées internes. Ce sont la méthode de gradient, la recherche aléatoire et leurs diverses versions.

Le *Tableau 64* rassemble les résultats du calcul en CNDO/2 des longueurs de liaison et des angles de valence pour quelques molécules, avec en regard les données expérimentales. La technique

Tableau 64

Comparaison des caractéristiques géométriques expérimentales et calculées en CNDO/2

Molécule	Liaison	Longueur de liaison en Å		Angle de valence	Valeur de l'angle en °	
		Calcul	Expérience		Calcul	Expérience
$H_3C—CH_3$	C—C	1,46	1,52	HCC	111,5	110,5
	C—H	1,12	1,10	HCH	106,5	107,8
$H_2C{=}CH_2$	C=C	1,320	1,338	HCC	123,3	122,3
	C—H	1,110	1,086			
$HC{\equiv}CH$	C—C	1,198	1,206	HCC	180,0	180,0
	C—H	1,093	1,058			
$H_3C—NH_2$	C—N	1,41	1,47	CNH	108,7	112,3
	C—H	1,12	1,09	HNH	104,2	105,8
	N—H	1,07	1,01			
HO—OH	O—O	1,22	1,47	OOH	105,0	94,8
	O—H	1,04	0,95			

CNDO/2 prédit de façon satisfaisante les caractéristiques géométriques des hydrocarbures. Ainsi, pour les longueurs de liaison, l'écart moyen par rapport aux valeurs expérimentales ne dépasse pas 0,05 Å, les longueurs de liaison calculées étant toujours inférieures aux longueurs expérimentales; pour les angles de valence l'écart moyen n'est pas supérieur à 1,5°. Ces écarts sont plus importants dans le cas des molécules à hétéroatomes.

Obtenir des données sur les propriétés géométriques des intermédiaires à courte vie et des molécules en états excités est une tâche expérimentale bien difficile et parfois même irréalisable. Or, les méthodes théoriques offrent la possibilité d'étudier les propriétés des systèmes moléculaires dans tous leurs états.

Un exemple intéressant des possibilités offertes par les méthodes théoriques dans la prédiction de la structure est la détermination

de celle du méthylène, le plus petit radical polyatomique existant dans l'état triplet. Selon les résultats expérimentaux de Herzberg, l'état triplet du méthylène devait présenter une configuration linéaire. Le calcul en CNDO/2 effectué par Pople, a conduit à une structure angulaire avec l'angle de valence HCH égal à 141,4°. Comme ce résultat ne retrouvait pas l'expérience, Pople a mis en doute la possibilité d'appliquer la méthode à l'étude de la géométrie des états triplets. Un calcul *ab initio* de la géométrie du méthylène dans l'état triplet, effectué quelques années plus tard, a également abouti à une structure angulaire (angle de valence ~135°), les améliorations de la base n'apportant pas de modifications qualitatives. Ces faits ont conduit Herzberg à reprendre l'étude expérimentale de la structure du méthylène. Les nouveaux résultats, obtenus dans une expérience de très haute précision (étude des spectres micro-ondes et RPE du méthylène), s'accordaient avec les prévisions théoriques.

La technique CNDO/2 rend possible l'étude du comportement de l'énergie totale et de la configuration électronique des molécules lors de diverses transitions conformationnelles, telles que la rotation interne autour de différentes liaisons, la pseudorotation, les déplacements sigmatropiques, etc.

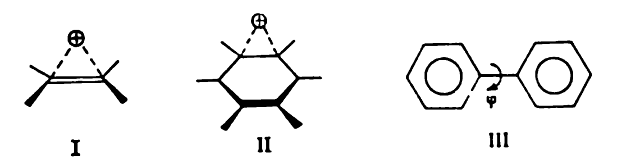
Comme il ressort du *Tableau 65*, les barrières calculées par la méthode CNDO/2 sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. C'est un défaut commun aux méthodes utilisant l'approximation du recouvrement différentiel nul. Les tendances dans la variation des valeurs des barrières sont néanmoins correctement rendues par le calcul.

Tableau 65

Barrières de rotation interne autour des liaisons simples

Molécule	Barrière			
	Calcul		Expérience	
	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol
H_3C—CH_3	2,32	9,7	2,93	12,3
CH_3—OH	0,78	3,3	1,07	4,5
CH_3—NH_2	1,57	6,6	1,97	8,3
HO—OH, *cis*	5,16	21,6	7,00	29,4
trans	0	0	1,10	3,6
FHC=$CHCH_3$, *cis*	0,93	3,9	1,06	4,4
trans	1,30	5,5	2,20	9,2
H_2N—NH_2, *cis*	1,74	7,3	3,14	13,2
trans	2,23	9,3	—	—

Des défauts dus à l'approximation du recouvrement différentiel nul se font également sentir dans certains autres cas, où les résultats fournis par la technique CNDO/2 s'écartent sensiblement de l'expérience. C'est, par exemple, la sous-estimation de l'énergie de conjugaison entre fragments aromatiques attachés par une liaison simple ou encore la surestimation de la stabilité des structures en pont de type (I), (II), etc. :



Dans la molécule de biphényle (III) l'angle dièdre calculé vaut 90°, la valeur expérimentale étant 42°. Une situation analogue s'observe pour le stilbène, la benzalaniline et le glyoxal, le calcul prédit mal la stabilité de leur conformation moléculaire avec systèmes π mutuellement orthogonaux.

12.1.5. Calculs des spectres électroniques. Paramétrisation CNDO/S

Le calcul des spectres électroniques dans la paramétrisation CNDO/2 avec prise en compte des configurations monoexcitées conduit à un mauvais accord avec les valeurs observées des énergies de transition. L'écart s'élève à quelque 1,5-2 eV (12 000 à 16 000 cm^{-1}). Cette erreur dans le calcul des énergies de transition rend la méthode CNDO/2 inapplicable à l'interprétation des spectres électroniques, alors qu'elle peut donner une description tout à fait satisfaisante de la structure géométrique des états excités (cf. l'exemple de CH_2). Ce résultat est la conséquence directe de la paramétrisation des intégrales de résonance $\beta_{\mu\nu}$ en fonction des propriétés des états moléculaires fondamentaux. Dans le but d'étudier les spectres électroniques, Del Bene et Jaffe ont proposé une paramétrisation spectroscopique de la méthode CNDO. Cette version de la méthode est appelée CNDO/S.

Dans la technique CNDO/S les intégrales de résonance sont subdivisées en deux groupes, $\beta^{\sigma}_{\mu\nu}$ et $\beta^{\pi}_{\mu\nu}$, correspondant respectivement aux liaisons formées par les OA σ et π. Ces intégrales sont données par

$$\beta^{\sigma}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\beta^{0}_{A} + \beta^{0}_{B}) S_{\mu\nu} ;$$

$$\beta^{\pi}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K (\beta^{0}_{A} + \beta^{0}_{B}) S_{\mu\nu},$$

Tableau 66

Valeurs de β^0_A pour quelques atomes

Atome	β^0_A, en eV	γ_{AA}, en eV
H	—12,0	12,85
C	—17,0	11,11
N	—26,0	12,01
O	—45,0	13,00

où K ($K < 1$) est un paramètre servant à diminuer $\beta^{\pi}_{\mu\nu}$ par rapport à $\beta^{\sigma}_{\mu\nu}$. Usuellement, $K = 0{,}585$.

Les valeurs numériques de β^0_A pour quelques atomes sont regroupées dans le *Tableau 66* qui donne également les valeurs des intégrales coulombiennes monocentriques de répulsion (γ_{AA}), pour lesquelles la technique CNDO/S utilise la formule de Pariser-Parr (9.1).

Tableau 67

Calcul des spectres en CNDO/S

Composé	Calcul		Expérience		Nature de la transition
	énergie de transition E, en eV	force d'oscillateur, f	énergie de transition E, en eV	force d'oscillateur, f	
Benzène	4,7	0,000	4,7	0,001	$\pi-\pi^*$
	5,2	0,000	6,1	0,100	$\pi-\pi^*$
	6,9	0,593	6,9	0,690	$\pi-\pi^*$
Pyridine	4,3	0,000	4,3	0,017	$n-\pi^*$
	4,8	0,017	4,8	0,030	$\pi-\pi^*$
	5,4	0,002	6,2	0,200	$\pi-\pi^*$
	7,1	0,473	7,0	1,300	$\pi-\pi^*$
Furanne	5,2	0,078	5,9	0,12	$\pi-\pi^*$
	5,8	0,009	6,5	0,08	$\pi-\pi^*$
	7,3	0,368	7,4	—	$\pi-\pi^*$
Furfurol	3,2	0,000	3,5	—	$n-\pi^*$
	4,9	0,158	4,6	—	$\pi-\pi^*$
	5,7	0,002	6,2	—	$\pi-\pi^*$

Les intégrales bicentriques γ_{AB} sont trouvées selon les formules de Mataga-Nishimoto (9.4) ou d'Ohno (9.5). Notons que la paramétrisation de la méthode CNDO/S est voisine de celle de la méthode PPP, ce qui est compréhensible, car la méthode PPP est un excellent moyen de calcul des spectres électroniques des molécules conjuguées.

En ce qui concerne la détermination de l'énergie des transitions spectrales π-π^*, les résultats de la méthode CNDO/S sont un peu moins précis que ceux de la méthode PPP. Le *Tableau 67* illustre la précision de la technique CNDO/S. Un avantage de cette dernière est la possibilité de décrire les énergies des transitions n-π^*.

Il existe encore toute une série de paramétrisations de la méthode CNDO qui visent à décrire de façon précise telle ou telle propriété isolée des molécules. Il y en a pour étudier les constantes de force, les barrières d'inversion, les barrières de rotation, les chaleurs de formation des hydrocarbures et ainsi de suite.

12.2. MÉTHODES INDO ET MINDO

Les méthodes INDO constituent une précision et une complication du schéma de la méthode CNDO.

12.2.1. Paramètres des spectres RPE et RMN

La méthode INDO est le mieux appropriée à l'étude de la structure électronique et à l'analyse de la densité de spin dans les molécules paramagnétiques (à spin non zéro) : radicaux libres, complexes d'ions radicaux. Les propriétés paramagnétiques d'un système sont déterminées par la distribution de la densité de spin dans la molécule. Pour une orbitale atomique μ la densité de spin est donnée par (v. le paragraphe 4.3.4)

$$\rho^{\text{spin}}_{\mu\mu} = \rho^{\alpha}_{\mu\mu} - \rho^{\beta}_{\mu\mu}. \tag{12.11}$$

La constante a_A de couplage hyperfin d'un atome A dans les spectres RPE est une fonction linéaire de la densité de spin sur l'orbitale atomique s:

$$a_A = \left[\frac{4\pi}{3} g\beta_M\gamma_A\hbar\langle S_z\rangle^{-1}|\varphi_{s_A}(\vec{R}_A)|^2\right]\rho^{\text{spin}}_{s_A s_A}, \tag{12.12}$$

où g, β_M, γ_A sont, respectivement, le facteur de Landé, le magnéton de Bohr et le rapport gyromagnétique du noyau A ; $|\varphi_{s_A}(\vec{R}_A)|^2$ est la densité électronique de l'OA s de valence de l'atome A sur le noyau de cet atome.

La quantité figurant entre crochets dans (12.12) est constante pour chaque élément donné de la classification périodique.

Le *Tableau 68* donne la comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de la constante de couplage hyperfin a_A pour quelques composés différents. Le calcul de a_A en INDO fournit une bonne concordance expérimentale et rend possible une interprétation sûre des spectres RPE.

Tableau 68

Constantes de couplage hyperfin des atomes H et ¹³C

Radical	Fragment	a_H		a_C	
		calculée	expérim.	calculée	expérim.
Méthyle	—	—22,4	—23,04	45,0	38,34
Ethyle	CH_2	—20,4	—22,38	—12,4	—13,57
	CH_3	27,60	26,87	39,9	39,07
Cyclopentadiényle	—	—4,8	—5,6	4,1	—
Anion benzène	—	—3,6	—3,75	4,0	2,80
Anion cyclooctatétraène	—	—2,6	—3,21	3,0	1,28
Anion pyrazine	CH_2	—2,0	—2,64	—1,8	—2,80
Anion benzonitrile	CN	—	—	—6,6	—6,12

Le déchiffrage des spectres RMN suppose la connaissance du déplacement chimique des atomes isolés et des constantes de couplage spin-spin des noyaux.

La constante de couplage spin-spin J_{AM} pour deux noyaux A et M, mesurée expérimentalement, est donnée, dans la théorie, par la formule

$$J_{AM} = \hbar\gamma_A\gamma_M K_{AM}, \tag{12.13}$$

où

$$K_{AM} = \left(\frac{8\pi\beta_M}{3}\right) S_A^2(0) \frac{\rho^{spin}_{s_A s_A}(h_M)}{h_M}, \tag{12.14}$$

$$h_M = \frac{8\pi}{3} \beta\mu_M S_M^2(0), \tag{12.15}$$

S_A^2 et $S_M^2(0)$ étant les densités électroniques des OA s de valence des atomes A et M sur, respectivement, les noyaux A et M ; μ_M est le moment magnétique nucléaire de l'atome M.

Tableau 69

Valeurs de J pour les atomes H et C·

Composé	Interaction	*J* calculée	*J* expérimentale
Eau	H—O—H	—8.07	—7,2
Méthane	H—C—H	—6,13	—12,4
	C—H	122,92	125.0
Ethylène	H—C—H	3.24	2,5
	H—C—C—H *cis*	9.31	11,7
	H—C—C—H *trans*	25.15	19,1
	C—H	156.71	156,4
	C—C	82,14	67,0
	C—C—H	11.57	—2,4
Benzène	H—C—C—H	8,15	7,54
	H—C—C—C—H	2,13	1,37
	H—C—C—C—C—H	1,15	0,69
	C—H	140.29	157,50
	C—C—H	—4,94	—1,00
	C—C—C—H	9,40	7,40
	C—C—C—C—H	—2,27	—1,10

Dans le *Tableau 69* on trouvera la comparaison des valeurs des constantes de couplage spin-spin pour les atomes H et C· (calculées en INDO et expérimentales).

12.2.2. Méthode MINDO

Les méthodes CNDO et INDO reproduisent mal les chaleurs d'atomisation et les énergies orbitales ; elles ne sont donc pas applicables à l'étude de la stabilité relative des différentes structures moléculaires et, par conséquent, à la construction des surfaces d'énergie potentielle et à l'étude des mécanismes réactionnels. Dewar a donc décidé de revoir la paramétrisation de la méthode INDO en vue d'obtenir des valeurs certaines pour les chaleurs de formation et la géométrie moléculaire.

Paramétrisation de la méthode MINDO. Les paramètres de la méthode MINDO diffèrent du schéma INDO par l'introduction d'une série de relations empiriques pour les intégrales γ_{AB}, $\beta_{\mu\nu}$ et l'énergie

de répulsion des cœurs, choisies de façon à obtenir le meilleur accord entre les valeurs calculées et expérimentales des chaleurs de formation et des caractéristiques géométriques pour une large classe de composés types.

Les intégrales coulombiennes γ_{AB} à deux électrons sont calculées d'après une formule d'Ohno (9.5) légèrement modifiée:

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{\sqrt{R_{AB}^2 + 0{,}25\left(\frac{1}{\gamma_{AA}} + \frac{1}{\gamma_{BB}}\right)}}. \tag{12.16}$$

L'intégrale de résonance $\beta_{\mu\nu}$ est calculée dans l'approximation de Mulliken en ajoutant un facteur empirique sans dimension (G_{AB}) qui caractérise les types des atomes considérés (liaison AB):

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_\mu + I_\nu)\, G_{AB}, \tag{12.17}$$

où A, B sont les types d'atomes; μ, ν les indices des orbitales; $\mu \in A$, $\nu \in B$; G_{AB} le paramètre empirique qui est fonction du type des atomes A et B.

L'énergie de répulsion des cœurs est estimée selon

$$E_{\text{cœur}} = \sum_{A<B}\sum Z_A Z_B \left[\gamma_{AB} + \left(\frac{1}{R_{AB}} - \gamma_{AB}\right) \exp\left(-\alpha_{AB} R_{AB}\right)\right], \tag{12.18}$$

α_{AB} étant un paramètre empirique servant à caractériser les types des atomes concernés.

La forme de l'expression (12.18) est déterminée par le fait que l'énergie de répulsion des cœurs est bien approchée, à petites distances interatomiques, par l'interaction des charges ponctuelles

$$E_{\text{cœur}} = \sum_{A<B}\sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{12.19}$$

ou par l'expression

$$E_{\text{cœur}} = \sum_{A<B}\sum Z_A Z_B \gamma_{AB}, \tag{12.20}$$

lorsque ces distances sont grandes.

Il existe plusieurs paramétrisations de la méthode MINDO, dont la plus répandue est la paramétrisation MINDO/3. Cette dernière prévoit l'optimisation de la géométrie moléculaire par descente en gradients dans le minimum énergétique. Cela en fait la meilleure technique semi-empirique pour la construction des surfaces d'énergie potentielle et l'étude des mécanismes réactionnels.

Application de la méthode MINDO/3. Le *Tableau 70* présente les chaleurs d'atomisation et les caractéristiques géométriques de

Tableau 70

Chaleurs d'atomisation et caractéristiques géométriques de quelques molécules

Molécule	ΔH				Géométrie, Å et degrés		
	Calcul		Expérience				
	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	Angles et liaisons	Calcul	Expérience
$CH_3—CH_3$	—19,8	—83,1	—20,2	—84,8	CC CH ∠ CCH	1,486 1,108 112,8°	1,532 1,107 111,1°
$H_2C=CH_2$	19,2	80,6	12,4	52,0	CC CH ∠ CCH	1,308 1,098 124,8°	1,336 1,103 121,6°
HC≡CH	57,8	242,7	54,3	228,0	CC CH	1,191 1,076	1,205 1,059
$H_2C=C=CH_2$	42,0	176,4	45,9	192,7	CC CH ∠ HCC	1,311 1,099 118,4°	1,308 1,087 118,2°
θ	58,1	244,0	71,1	298,5	C=C C—C CH ∠ HCC θ	1,344 1,466 1,109 115,7° 148,3°	1,340 1,476 1,100 117,6° 136,9°
4, 3, 2, N, 1	34,1	143,2	34,6	145,3	CN C_2C_3 C_3C_4	1,335 1,407 1,406	1,340 1,395 1,394
4, 3, 5, 2, O, 1	—8,0	—33,6	—8,3	—34,8	CO C_2C_3 C_3C_4	1,343 1,367 1,455	1,371 1,357 1,440

quelques molécules, calculées en MINDO/3 et confrontées aux données expérimentales.

Connaissant les chaleurs de formation des intermédiaires possibles d'une réaction, on peut juger de la structure de l'état transitoire et, par conséquent, du mécanisme réactionnel. Ainsi, la transposition de Cope dans l'hexadiène-1,5 (IV) peut passer soit par un intermédiaire en chaise (V), soit par un intermédiaire en bateau (VI) :

V

IV IV

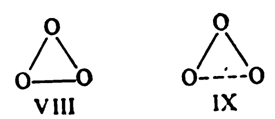
VI

Le calcul des chaleurs de formation témoigne d'une stabilité plus élevée de l'intermédiaire chaise (V). Les barrières d'activation pour les réactions IV → V → IV et IV → VI → IV valent, respectivement, 31,8 et 39,9 kcal/mol (133,6 et 167,6 kJ/mol), ce qui retrouve bien les valeurs expérimentales (33,5 et 44,7 kcal/mol, soit 140,7 et 187,7 kJ/mol). La transposition emprunte deux voies réactionnelles indépendantes à deux barrières d'activation différentes.

La molécule d'ozone O_3 existe dans la conformation angulaire VII

VIIa VIIb VIIc

où il y a migration constante de la double liaison VIIa ⇄ VIIb ⇄ VIIc. On avait supposé que ce processus pouvait passer par la trioxyrane symétrique (VIII), isomère à l'ozone. Le calcul MINDO/3 de la surface d'énergie potentielle a cependant montré que la trioxyrane ne pouvait être état transitoire dans les transpositions (VIIa ⇄ VIIb ⇄ VIIc), car elle n'est pas un point de col sur la surface d'énergie potentielle de la réaction. L'état de transition est constitué par la forme IX, où la liaison nouvellement formée est plus longue (plus faible) que celle qui se rompt :



VIII IX

Dans le calcul MINDO/3 des chaleurs d'atomisation des molécules stables l'erreur moyenne est de 5 ou 6 kcal/mol, ce qui est beaucoup mieux que dans les calculs *ab initio* en base minimale.

Les cyclopropanes protonés sont une des rares espèces de « ions carboniums non classiques », pour lesquelles on connaît les valeurs expérimentales des chaleurs de formation. Le *Tableau 71* donne les énergies relatives des cyclopropanes protonés, calculées par les méthodes MINDO/3 et *ab initio* avec des bases différentes. La technique MINDO/3 reproduit les chaleurs de formation beaucoup mieux que le calcul *ab initio*, même avec une base assez étendue (6-31G) (pour les séries de base voir le paragraphe 4.3.5).

Tableau 71

Energies relatives des cyclopropanes protonés, en kcal/mol

Structure	MINDO/3	Expérience	STO-3G	STO-4-31G	STO-6-31G
$CH_3CH_2CH_2^+$	18,61	18,01	19,71	16,91	14,09
H_2 C H_2C CH_2 + H	7,50	7,00	27,11	27,11	19,11
$H_2C{=}CH_2 \rightarrow CH_3^+$	12,21	7,00	22,82	17,30	13,00
$CH_3\overset{+}{C}HCH_3$	0	0	0	0	0

Il est à noter que le temps du calcul MINDO/3 d'une molécule renfermant 5-6 atomes n'est que de 10 à 12 s avec l'ordinateur BESM-6, alors que le calcul *ab initio* en base 4-31 G demande plus d'une heure. Ces données concernent les molécules à géométrie fixe. Lorsque le calcul comprend la recherche de la structure géométrique de moindre énergie (optimisation de la géométrie), les avantages des méthodes semi-empiriques deviennent encore beaucoup plus évidents.

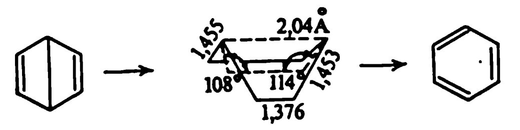
La méthode MINDO/3 permet de déterminer l'énergie d'activation des réactions avec une erreur analogue à celle observée pour les chaleurs de formation.

Le calcul des mécanismes con- et disrotationnels d'ouverture du cyclobutène fournit un exemple de la détermination de l'énergie d'activation (plus en détail voir les chapitres 11, 13):

Energie d'activation, en kcal/mol

	calcul	expérience
Mécanisme conrotationnel . . .	49,02	34,02
Mécanisme disrotationnel . . .	12,99	14,00

Le benzène de Dewar peut se convertir en benzène par ouverture disrotationnelle du cycle, interdite par les règles de symétrie. L'énergie d'activation de cette réaction, calculée en MINDO (27,3 kcal/mol) est en bon accord avec la valeur expérimentale (23 kcal/mol):



Bien que la méthode MINDO soit paramétrisée pour les états fondamentaux des molécules, on l'applique avec succès au calcul d'énergies des états excités singulet inférieur et triplet. Voici les valeurs calculées et expérimentales pour les énergies des états excités singulet et triplet de la molécule de formaldéhyde:

Energie d'excitation de CH_2O, en eV

	calcul	expérience
Singulet	3,39	3,50
Triplet	3,16	3,13

Il est donc possible d'utiliser cette méthode pour l'étude des mécanismes de réactions en états excités (réactions photochimiques).

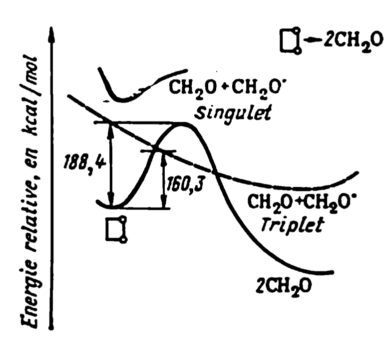


Fig. 124. Mécanisme de la réaction photochimique dioxéthane → formaldéhyde.

On a découvert expérimentalement que la réaction, au cours de laquelle le dioxéthane se transforme en formaldéhyde, s'accompagne d'une chimiphosphorescence. L'examen de la surface d'énergie potentielle de cette réaction dans l'état fondamental et dans les états excités singulet et triplet permet d'expliquer la nature de cet effet. Les courbes d'énergie potentielle de la réaction sont représentées sur la figure 124. La courbe correspondant à l'état fondamental croise celle de l'état excité triplet. La réaction peut donc emprunter deux voies indépendantes: adiabatique avec formation de deux molécules de formaldéhyde dans l'état fondamental et non adiabatique avec

apparition d'une molécule de formaldéhyde dans l'état triplet excité. Suite à une forte conversion d'intercombinaison, due au couplage spin-orbite élevé, la réaction emprunte presque exclusivement la voie non adiabatique. Cela explique le haut rendement en molécules de formaldéhyde dans l'état excité qui se désexcite ensuite par phosphorescence.

12.3. COMPARAISON DES DIFFÉRENTES MÉTHODES SEMI-EMPIRIQUES

Le *Tableau 72* permet de juger de l'applicabilité des différentes méthodes semi-empiriques SCF MO prenant en compte tous les électrons de valence à l'étude des propriétés physico-chimiques des molécules.

Tableau 72

Caractéristique comparative des méthodes semi-empiriques toutes valences

Méthode	Propriété paramétrisée	Propriétés reproduites avec succès	Echec de la méthode
CNDO/2	Densité électronique	Moments dipolaires, longueurs de liaisons, angles de valence, constantes de force, corrélations RMN	Chaleurs de formation, potentiel d'ionisation, affinité électronique, spectre
CNDO/S	Spectre	Spectre	Chaleurs de formation, géométrie
INDO	Densités de spin	Densités de spin, constantes de couplage hyperfin, géométrie	Chaleurs de formation, potentiels d'ionisation, affinité électronique, spectre
MINDO	Potentiel d'interaction atome-atome	Chaleurs de formation, potentiels d'ionisation. Longueurs de liaison	Spectre

CHAPITRE 13

MÉTHODES NON EMPIRIQUES (*AB INITIO*) POUR LE CALCUL DE LA STRUCTURE GÉOMÉTRIQUE ET DE LA RÉACTIVITÉ DES MOLÉCULES

Les calculs rigoureux *ab initio* qui ne partent que des constantes physiques fondamentales sont requis à l'heure actuelle en vue de trois objectifs principaux : premièrement, c'est la possibilité de savoir, à quel point la théorie décrit-elle fidèlement les faits expérimentaux bien établis ; deuxièmement, c'est le calcul des propriétés de systèmes moléculaires ou de certains effets qu'il est difficile ou impossible de déterminer par voie expérimentale (cf. les états transitoires de réactions) ; troisièmement, c'est l'argumentation et le développement de diverses techniques semi-empiriques de calcul.

Les principales méthodes de calcul *ab initio* actuelles sont basées sur le schéma de Hartree-Fock-Roothaan avec différentes séries de base (voir également le paragraphe 4.3). L'aptitude d'un calcul à prédire les propriétés moléculaires dépend de façon substantielle et, ce qui est important, pas toujours monotone de la base choisie et de la prise en compte des effets corrélationnels. Un bon exemple en est le calcul du moment dipolaire (μ) de la molécule d'eau : en base minimale $\mu = 1{,}82D$; la base atteignant presque la limite de Hartree-Fock donne $\mu = 2{,}57\,D$; enfin, le calcul en base étendue avec prise en compte de l'interaction de configurations conduit à $\mu = 1{,}99\,D$. Expérimentalement, $\mu = 1{,}85\,D$ [voir page 137 le cas analogue pour μ (CO)].

Examinons maintenant quelques applications des calculs non empiriques à l'étude des caractéristiques géométriques et des réactions des molécules et des ions.

13.1. GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRE

13.1.1. Bases des méthodes de calcul *ab initio*

L'usage est fait actuellement des bases suivantes : STO-NG ($N = 2 \div 6$), base minimale où chaque orbitale de Slater est approchée par N orbitales de type gaussien (voir le paragraphe 4.3.5).

Ainsi, dans la base STO-3G chaque OA de Slater est représentée par la somme $\varphi_{STO} = \sum_{k=1}^{3} d_k N(\alpha_k) \exp(-\alpha_k r^2)$, où les coefficients d_k et les exponentielles α_k sont trouvés par la méthode des moindres carrés en recherchant la meilleure approximation de l'OA de Slater correspondante.

L'orbitale atomique $2p$ de Slater s'écrit alors

$$2p = \left(\frac{128}{\pi}\right)^{1/4} [4,446\,(1,098)^{5/4}\, e^{-1,098r^2} + \\ + 5,353\,(4,057)^{5/4}\, e^{-4,057r^2} + 1,543\,(2,227)^{5/4}\, e^{-2,227r^2}]. \qquad (13.1)$$

La base STO-4-31 G est une base *DZ* où, pour les orbitales internes, quatre GTO approchent la zone entourant le noyau, une GTO la région éloignée du noyau, alors que trois et une GTO approchent, respectivement, les régions interne et périphérique pour les orbitales de valence.

La base STO-4-31 G* est une base *DZ* étendue par adjonction d'orbitales atomiques *d* de polarisation sur tous les atomes de la seconde période. On la désigne parfois comme base (*DZ* + *P*).

La base STO-4-31 G** est une base 4-31 G* à laquelle on a ajouté les OA *p* de polarisation de l'hydrogène.

Tableau 73

Longueurs de liaison pour quelques molécules simples, en Å (calcul *ab initio* et expérience)

Molécule	STO-3G	STO-4-31G	STO-4-31G*	quasi H-F	H-F avec IC	Expérience
H_2	0,712	0,730	0,730	0,737	0,740	0,742
CH	1,143	1,118	1,108	1,104	1,123	1,120
$CH_2(^3B_1)$	1,082	1,069	1,071	1,069	1,080	1,078
CH_4	1,083	1,081	1,084	1,084	1,085	1,085
NH	1,082	1,033	1,024	1,018	1,037	1,036
NH_2	1,058	1,015	1,013	1,019	1,026	1,024
HOOH(O—O)	1,396	1,468	—	1,475	—	1,475
NH_3	1,033	0,991	1,004	1,000	1,010	1,012
H_2O	0,990	0,951	0,948	0,941	0,957	0,957
N_2	1,136	1,085	—	1,065	—	1,094
FH	0,956	0,922	0,911	0,897	0,912	0,917
$H_2CO(C{=}O)$	1,217	1,206	—	1,178	—	1,203
$C_2H_2(C{\equiv}C)$	1,168	1,190	—	1,205	—	1,203
$C_2H_6(C{-}C)$	1,538	1,529	—	1,551	—	1,531

Une base permettant de s'approcher de la limite de Hartree-Fock doit comporter, en plus des orbitales *d*, les orbitales atomiques *f* et *g*. Cette base est appelée quasi Hartree-Fock.

13.1.2. Longueurs de liaison et angles de valence

Une prédiction théorique tout à fait sûre de la structure géométrique des molécules et ions est possible dans la plus simple version du calcul *ab initio* avec la base minimale STO-3 G. Une extension de la base n'influe pas beaucoup sur les résultats du calcul. L'examen des *Tableaux 73* et *74* montre que les calculs en base minimale de l'état fondamental des systèmes neutres prédisent les longueurs de liaison à 0,03 Å et les angles de valence à 4° près.

Tableau 74

Valeurs *ab initio* et expérimentales des angles de valence pour quelques molécules simples, en degrés

Molécule	Base					
	STO-3G	STO-4-31G	STO-6-31G*	quasi H-F	H-F avec IC	Expérience
$CH_2(^3B_1)$	125,5	132	130,8	—	132,1	136
NH_2	100,2	108,3	104,3	105,4	101,7	103,4
NH_3	104,2	115,8	107,5	107,2	—	106,7
H_2O	100	111,2	105,5	106,6	102,4	104,5
OH_3^+	113,9	120	113,2	110,9	—	—

13.1.3. Structure des ions carboniums

Vu que les calculs *ab initio* sont particulièrement aptes à prédire d'une façon précise les caractéristiques géométriques de la configuration moléculaire stable (autrement dit, ils permettent de trouver avec une bonne précision le minimum de la fonction

$$E = f(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{3N-6}), \quad (13.2)$$

E étant l'énergie totale et Q_i chacune des $3N$-6 coordonnées internes indépendantes de la molécule ou de l'ion à N noyaux), il est possible de les utiliser pour résoudre le problème important de la détermination de la structure des particules à courte vie, tels les ions carbo-

niums I, II.

Ia Ib IIa IIb

Suite à leur très haute réactivité, ces ions thermodynamiquement stables engendrés en solutions possèdent une durée de vie très courte, ne permettant pas de résoudre le problème énoncé par des techniques expérimentales.

Ce n'est qu'à l'aide de calculs non empiriques que l'on a pu préciser, laquelle des deux structures (linéaire ou en pont) des cations vinylique (I) et éthylique (II) est favorisée.

Les plus stricts parmi les calculs récents, en base STO-6-31 G*, prédisent que le cation vinyle sera le plus stable dans la forme en

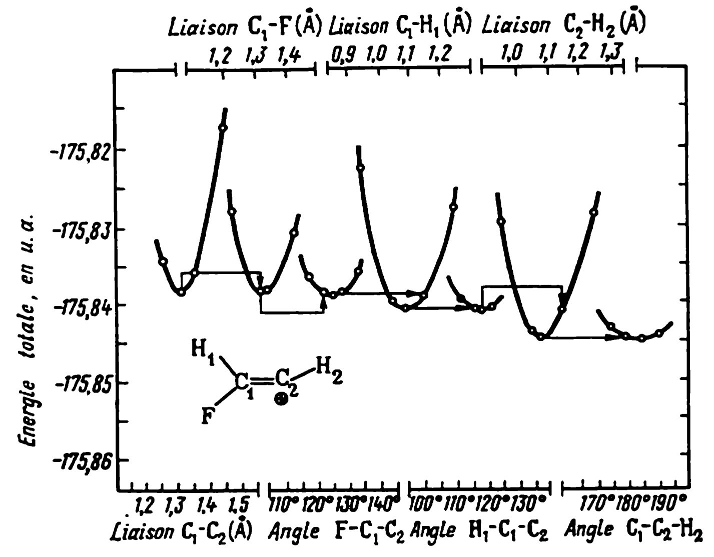


Fig. 125. Détermination de la plus stable géométrie du cation $FHC=CH^+$.

pont (Ib) et que le cation éthyle le sera dans la forme classique (IIa) ; une amélioration du calcul par la prise en compte de l'énergie de corrélation (voir le paragraphe 4.4) ne modifie pas le résultat.

La recherche du minimum de la fonction (13.2) par rapport aux degrés de liberté internes Q_i (longueurs de liaison, angles valentiels et dièdres) peut se faire par divers procédés, dont le plus simple est la descente en coordonnée. On a représenté sur la figure 125 le schéma

de la recherche du minimum de l'énergie totale du système $(C_2H_2F)^+$ vis-à-vis des caractéristiques géométriques internes. On trouve d'abord le minimum de l'énergie par rapport à la longueur de la liaison C—C, les autres paramètres étant fixes. La courbe énergétique est dans ce cas approchée par une certaine parabole:

$$E = E^0_{C=C} + a\,(r - r_0)^2. \tag{13.3}$$

Après avoir fixé la valeur obtenue de la liaison C=C, on procède à l'optimisation successive des longueurs des liaisons C—F, C—H, de l'angle CCH. Lorsqu'on a déterminé tous les paramètres géométriques soumis à l'optimisation, on recommence la procédure qui est répétée jusqu'à ce que la différence d'énergie totale entre l'i-ième et la $(i+1)$-ième itérations devienne inférieure à Δ, précision imposée de l'optimisation.

Le calcul du cation $(C_2H_2F)^+$ met en évidence sa plus grande stabilité dans la forme classique III, la forme en pont IV étant intermédiaire dans la réaction de migration de l'atome de fluor depuis un centre (C_1) vers l'autre (C_2):

F(H)>C₁=C₂⁺—H ⇌ [C₁=C₂ pontés par F, +; H, H] ⇌ H—C₁⁺=C₂<(F)(H)

IIIa IV IIIb

On peut illustrer les possibilités de prédiction des calculs *ab initio* par celui du dication $(CH)_6^{2+}$. Comme il découle de la figure 72, l'état singulet de ce cation (que l'on peut considérer comme une molécule de benzène doublement ionisée) est dégénéré. La structure plane avec l'axe de symétrie d'ordre 6 (C_6) doit donc subir une déformation Jahn-Teller. Contre toute attente, le calcul montre que c'est la structure V non classique qui est stable pour ce dication. Tout récemment, cette prévision théorique a été confirmée en étudiant les spectres RMN du dication hexaméthylé $[C(CH_3)]_6^{2+}$, pour lequel on a établi une structure de type V.

H, 2+, C, H, H, H, H, H

V

13.1.4. Structure du cyclobutadiène

Nous avons déjà examiné, au paragraphe 8.1.2, le problème relatif à la structure de la molécule de cyclobutadiène. La méthode HMO prédit que l'état électronique fondamental du cyclobutadiène serait triplet avec une configuration carrée régulière de toutes les liaisons C—C (VI). Pourtant, le calcul HMO (problème 8.2), ainsi qu'un calcul semi-empirique en MINDO révèlent que la forme rectangulaire du singulet (VII) doit être très voisine de la forme carrée du triplet :



Une telle disposition des niveaux des états singulets et triplets (au voisinage de leur dégénérescence) doit conduire à une instabilité configurationnelle de type VIIa ⇌ VIIb qu'il est proposé de désigner comme *pseudo-effet Jahn-Teller*. La barrière énergétique de l'isomérisation VIIa ⇌ VIIb étant très basse, il est extrêmement difficile de faire un choix entre les structures carrée et rectangulaire par voie expérimentale. Qui plus est, les expériences semblent fournir, de prime abord, des résultats contradictoires. D'une part, le spectre d'absorption du cyclobutadiène dans l'infrarouge, déterminé en matrice solide d'argon, met en évidence une structure carrée régulière. D'autre part, on n'arrive pas à obtenir, dans les mêmes conditions, le signal RPE du cyclobutadiène, ce qui contredit l'état fondamental triplet.

Les données radiocristallographiques, disponibles pour quelques cyclobutadiènes à substitution asymétrique, indiquent une structure rectangulaire. Les résultats du calcul théorique dépendent sensiblement du choix de la base. Les calculs utilisant les bases STO-NG jusqu'à STO-4-31 G** donnent la préférence à la structure carrée du triplet. Une extension plus poussée de la base conduit à considérer comme énergétiquement favorisée la forme rectangulaire du singulet.

C'est Bunker qui a obtenu le résultat le plus important. Il a su démontrer que, compte tenu des effets de corrélation, l'état singulet est le plus privilégié dans les deux formes (rectangulaire et carrée). Ainsi, les résultats théoriques et expérimentaux s'accordent en ce qui concerne le caractère favorisé de l'état fondamental singulet du cyclobutadiène. Mais la divergence est maintenue quant à la détermination de la configuration géométrique stable. Les meilleurs calculs disponibles à l'heure actuelle attribuent à l'état fondamental singulet la forme rectangulaire plane VIII, alors que l'expérience conduit

à la configuration carrée:

1,569 Å
1,313 Å
1,081 Å
136,2°

VIII

13.1.5. Effet *gauche*

L'existence de nombreux calculs conformationnels *ab initio* a rendu possible l'élaboration de certaines règles ou conceptions phénoménologiques de la chimie structurale. Une de ces règles, résultant du traitement d'une immense quantité de données théoriques et expérimentales (Wolf) est la *règle gauche*: *une structure moléculaire est le plus stable dans la forme au nombre maximal d'interactions gauches entre paires électroniques ou liaisons polaires.*

Les données du *Tableau 75* illustrent cette règle. Les formes moléculaires les plus stables sont celles qui possèdent le plus grand nombre de paires électroniques ou de liaisons polaires déviées les unes par rapport aux autres d'un certain angle.

Tableau 75

Structure de quelques molécules obéissant à la règle *gauche*

Molécule	Structure	Angle dièdre, en degrés	
		théorie	expérience
N_2H_4	H, H, H, H, φ	90-95	116
P_2H_4		90-100	—
H_2O_2	H, H, φ	111	123
H_2S_2		90,6	91,3
$FCH_2—OH$	F, H, H, H, φ	60	—

13.1.6. Structure du dimère de la molécule de l'eau

La liaison hydrogène intermoléculaire apparaissant entre les molécules d'eau est responsable de la formation de dimères H_2O, dont l'énergie de dimérisation expérimentale est égale à 5,0 kcal/mol (21 kJ-mol). On peut proposer pour le dimère d'eau trois structures hypothétiques: linéaire IXa, fourchue IXb et cyclique IXc:

IXa IXb IXc

Les expériences faites avant 1974 témoignaient en faveur de la structure cyclique IXc. En même temps, les calculs *ab initio* (1968-1970) donnaient la préférence à la forme linéaire IXa, et cela indépendamment de la base: son énergie de dimérisation était maximale (4,84 kcal/mol, soit 20,2 kJ/mol) et coïncidait pratiquement avec l'estimation expérimentale. Notons qu'avec l'extension de la base l'énergie de dimérisation de toutes les structures diminuait de façon monotone.

Une analyse méticuleuse du spectre de micro-ondes du dimère d'eau, effectuée en 1974, a permis de conclure à la meilleure stabilité du dimère linéaire avec $R = 2{,}98 \pm 0{,}4$ Å et l'angle $\theta = 60^\circ \pm \pm 10^\circ$, ce qui retrouve assez bien les évaluations théoriques ($R = = 3{,}00$ Å et $\theta = 40^\circ$). Ce résultat est une nouvelle preuve des possibilités prévisionnelles des calculs *ab initio.*

13.2. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Le développement des méthodes physiques d'étude de la structure moléculaire, surtout des techniques spectroscopiques, a permis de mettre en évidence une immense diversité des formes que peuvent prendre les mouvements intramoléculaires des atomes. Lorsque ces déplacements nécessitent que soit franchie une certaine barrière énergétique et si l'intégrité de la molécule n'en est pas atteinte, on appelle une telle molécule système *non rigide stéréochimiquement* ou *fluctuant.* Le rôle des méthodes de calcul est aujourd'hui extrêmement important en ce qui concerne l'étude de la non-rigidité stéréochimique et le calcul des barrières d'isomérisation. Examinons donc quelques applications des calculs *ab initio* aux problèmes de la rotation interne et de l'inversion dans les molécules.

13.2.1. Rotation interne dans les molécules

Après que Kemp et Pitzer aient découvert, en 1936, la rotation interne dans l'éthane, on a commencé à étudier les systèmes stéréochimiquement non rigides. En calculant des fonctions thermodynamiques, Pitzer s'est aperçu que la valeur théorique de l'entropie était différente de l'expérimentale. Cet écart l'a conduit à faire l'hypothèse de l'existence d'un degré de liberté supplémentaire dans l'éthane: libre rotation interne autour de la liaison C—C; pourtant, il n'est

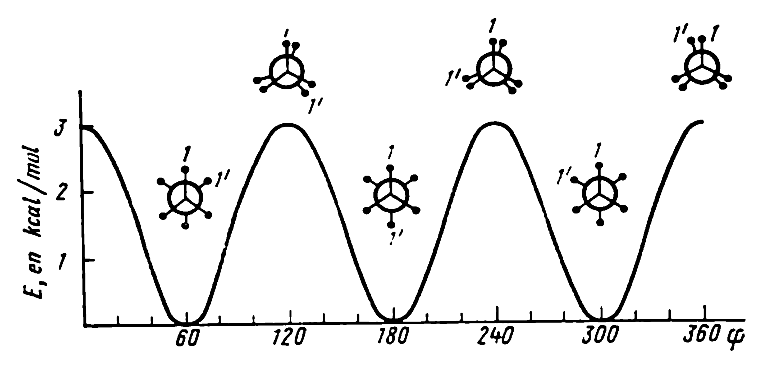


Fig. 126. Fonction potentielle de rotation interne dans la molécule d'éthane.

pas parvenu à lever le désaccord entre l'expérience et la théorie. Ce n'est qu'en supposant que la rotation n'est pas tout à fait libre, mais *empêchée*, nécessitant le franchissement d'une barrière d'activation valant quelque 3 kcal/mol (~12 kJ/mol) que l'accord total avec l'expérience est atteint. L'énergie totale de la molécule d'éthane dépend donc de la disposition réciproque des hydrogènes méthyliques (voir la figure 126).

Le premier calcul non empirique des conformations de l'éthane (Pitzer et Lipscomb *), 1963) a donné la valeur de la barrière de rotation 3,3 kcal/mol (13,8 kJ/mol), valeur qui retrouvait bien l'expérience. Mais, avec l'amélioration du calcul, la barrière calculée varie de manière non monotone (*Tableau 76*) en atteignant, lorsqu'on s'approche de la limite de Hartree-Fock, 3,20 kcal/mol (13,4 kJ/mol).

On ne peut améliorer encore le calcul qu'en prenant en considération l'énergie de corrélation des électrons, la valeur de la barrière de rotation dans l'éthane s'en trouvant diminuée de ~0,2 kcal/mol (~0,8 kJ/mol).

---

*) Lipscomb W. N. (né en 1919): éminent chimiste américain, prix Nobel de chimie (1976), auteur des travaux sur la théorie de la liaison chimique, la synthèse des boranes et des carboranes. Aujourd'hui il s'intéresse principalement à l'étude théorique et expérimentale des réactions enzymatiques.

Tableau 76

Barrière de rotation calculée de l'éthane en fonction de la base

Base *ab initio*	Energie totale de la forme *gauche* en u.a.	Barrière de rotation	
		kcal/mol	kJ/mol
Minimale : 16-STO *	78,9911	3,27	13,7
DZ : 32-GTO *	79,1082	3,62	15,2
DZ : 100-GTO	79,1478	2,50	10,5
Minimale 16-STO avec optimisation des exponentielles	79,0980	3,50	14,7
DZ+*P* (68GTO) avec optimisation de la géométrie	79,2377	3,65	15,3
DZ+*P* (82GTO)	79,20314	3,14	13,2
Quasi Hartree-Fock avec optimisation de la géométrie	79,2855	3,20	13,4

* On utilise une base totale STO ou GTO.

13.2.2. Inversion

Un autre mécanisme important de la non-rigidité stéréochimique est l'*inversion interne*. On désigne usuellement par ce nom général plusieurs versions différentes d'isomérisation intramoléculaire que l'on peut représenter comme une infiltration des liaisons de la molécule (toutes ou une partie seulement) à travers le plan spéculaire qui la coupe. Les invertomères (produits d'une telle isomérisation) sont des images spéculaires de la molécule initiale qui peuvent, suivant la structure, être énantiomères ou diastéréomères. La possibilité d'observer séparément les isomères est dans ce cas conditionnée par la valeur de la barrière d'inversion.

Inversion pyramidale. Le cas le plus important et le mieux étudié est l'inversion de la pyramide d'azote dans la molécule d'ammoniac :

$\alpha = 21°$ $\quad$ $\alpha = 0$ $\quad$ $\alpha = 21°$

Xa $\rightleftharpoons$ XI $\rightleftharpoons$ Xb

Toutes les trois liaisons N—H « s'infiltrent » par ce processus à travers le plan perpendiculaire à celui de la feuille et passant par l'atome d'azote. Le calcul montre que le processus est simultané pour toutes les liaisons, l'état intermédiaire de cette réaction intramoléculaire étant représenté par une structure plane.

Dans les premiers calculs en base minimale la barrière d'inversion obtenue était inférieure à 1 kcal/mol (voir le *Tableau 77*). On a d'abord expliqué une aussi grande sous-estimation théorique de la barrière par négligence d'énergie de la corrélation électronique. Mais des calculs avec des bases améliorées, surtout en incluant les OA *d* de polarisation de l'azote, ont montré une parfaite correspondance entre la théorie et l'expérience. Les effets de corrélation n'apportent donc qu'une faible contribution aux barrières d'inversion, ainsi qu'aux barrières de rotation. Cette déduction est confirmée par le calcul des barrières de l'inversion pyramidale de l'anion, du cation et du radical méthyle, ainsi que par d'autres exemples.

Tableau 77

Barrière d'inversion dans la molécule d'ammoniac

Base	kcal/mol	kJ/mol
Minimale STO-3G	0,6	2,5
Etendue STO-4-31G	7,4	31,0
STO-6-31G*	5,8	24,3
Quasi Hartree-Fock	5,9	24,8
Expérience	5,8	24,4

Inversion plane. L'inversion est également possible dans des molécules planes. Ainsi, dans la molécule de formaldimine (XII) la transition (a) ⇄ (b) peut être le résultat soit du déplacement de la liaison N—H dans le plan moléculaire à travers la structure de transition (XIIIa), soit de la rotation autour de la liaison C=N (XIIIb). Les valeurs expérimentales des barrières d'isomérisation, trouvées pour toute une série de dérivés azométhiniques, formaldimines substituées, égalent 18 à 27 kcal/mol (75 à 113 kJ/mol). Les barrières d'inversion et de rotation, calculées *ab initio*, valent respectivement 26 et 155 kcal/mol (109 et 651,0 kJ/mol). La transition

(XIIa) ⇄ (XIIb) se fait donc par inversion de la liaison se déplaçant dans le plan de la molécule.

Inversion de cycle. La molécule de cyclobutane possède une structure non plane (XIVa). Pour passer à la forme invertie (XIVb), il lui faut traverser la conformation plane (XV):

Cette transition est encore un exemple, plus complexe, de l'inversion accompagnée d'une déformation de tout le cycle. Des calculs détaillés utilisant la base *DZ* et l'optimisation de la géométrie ont montré que la barrière de l'inversion cyclique du cyclobutane ne vaut que 1 kcal/mol.

En examinant les courbes de potentiel ou les surfaces d'énergie potentielle des transitions conformationnelles, il ne faut pas perdre de vue un élément important: la disposition des niveaux de vibration. Ces derniers sont calculés à l'aide de la théorie des vibrations par résolution directe de l'équation vibrationnelle de Schrödinger (4.11).

La figure 127 présente les courbes de potentiel des processus d'inversion et les niveaux de vibration correspondants pour les molécules d'ammoniac, de cyclobutane et de formaldimine. Le plus bas niveau de vibration de la molécule C_4H_8 s'avère supérieur à la barrière d'inversion. Cela veut dire que même à 0 K l'inversion XIVa ⇄ XIVb « n'est pas gelée » et la molécule continue à fluctuer entre ces deux formes non planes. Toutes ses caractéristiques expérimentales auront une valeur moyenne suivant ce potentiel.

Dans la molécule NH_3 le niveau de vibration fondamental est inférieur à la barrière d'inversion *). Si l'on utilise une technique

*) Le niveau vibrationnel inférieur de la molécule d'ammoniac est séparé par interaction de tunnel (transition) des niveaux dans deux puits. La valeur de la séparation (0,8 cm^{-1}) correspond à la vitesse de la transition de tunnel de NH_3 entre deux puits. L'existence de cette séparation dans l'ammoniac a rendu possible la création du premier maser à radiation micro-ondes.

expérimentale à résolution temporelle suffisante, il est possible d'observer, à basse température, la forme stable qui correspond au minimum de l'énergie. Pour les dérivés de l'ammoniac à substitution asymétrique la température critique, dans la technique de résonance magnétique protonique, est située aux environs de —150 °C.

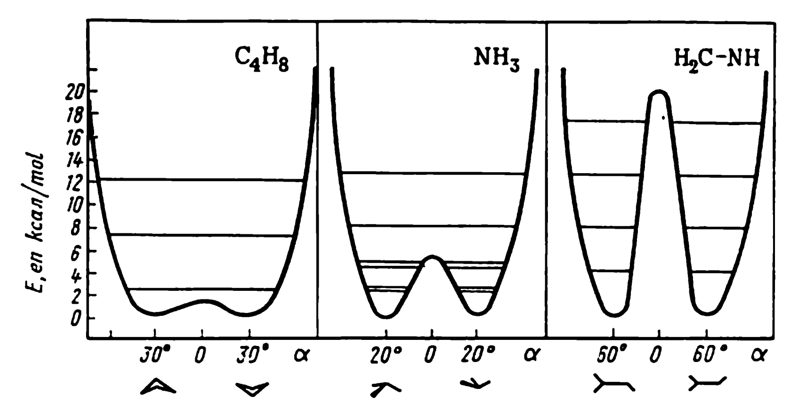


Fig. 127. Fonctions potentielles d'inversion et schéma de disposition des niveaux de vibration inférieurs dans les molécules de cyclobutane, d'ammoniac et de formaldéhyde. α est l'angle d'inversion (voir Xa, XIIa et XIVa).

Chez les imines (XII) les deux puits sont séparés par une barrière assez haute. La durée de vie des formes isomères dans les minimums de la surface d'énergie potentielle atteint plusieurs heures à température ambiante. C'est pourquoi les diastéréomères des formaldimines substituées sont séparables dans les conditions d'une expérience chimique ordinaire.

13.3. RÉACTIONS CHIMIQUES

L'étude des réactions chimiques présente deux aspects principaux : 1) calcul des paramètres thermodynamiques ; 2) analyse des mécanismes réactionnels : calcul des paramètres d'activation, mise en évidence du chemin réactionnel optimal et de la structure de l'état transitoire.

13.3.1. Chaleur de réaction

La plus importante caractéristique thermodynamique d'une réaction est sa chaleur : différence des enthalpies des produits et des réactifs. Dans une approximation assez précise cette grandeur est comparable à la différence entre les énergies totales des réactifs et des produits.

La chaleur de réaction ainsi calculée étant obtenue en tant que différence entre deux quantités très élevées, même une faible erreur

relative dans ces dernières (de l'ordre de 1 p. cent) peut conduire à une erreur de quelque 100 kcal/mol (419 kJ/mol) dans le calcul des chaleurs de réaction.

Il y a aussi d'autres difficultés résultant de la négligence de la corrélation électronique. Ainsi, il est impossible d'obtenir une description qualitativement correcte de la réaction $F_2 \rightleftarrows 2F$ (paragraphe 4.4.1) sans tenir compte de l'interaction de configuration. Un autre exemple des grosses erreurs dans le calcul des chaleurs de réaction négligeant la corrélation est fourni par la réaction de dimérisation de BH_3. Calculée sans les corrections corrélationnelles, l'énergie de dimérisation vaut 20,7 kcal/mol (86,9 kJ/mol), alors qu'avec l'interaction de configuration cette valeur atteint 36,6 kcal/mol (153,7 kJ/mol), en accord avec l'expérience (40 kcal/mol, soit 168 kJ/mol).

Tableau 78

Chaleurs de quelques réactions isodesmiques (valeurs calculées et expérimentales)

Réaction	Calcul STO-3G		Expérience	
	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol
$CH_3CH_2CH_3 + CH_4 \rightarrow 2CH_3CH_3$	0,2	8,4	1,5	6,3
$CH_3CH{=}CH_2 + CH_4 \rightarrow CH_3CH_3 + CH_2{=}CH_2$	4,1	17,2	5,0	21,0
$CH_3C{\equiv}CH + CH_4 \rightarrow CH_3CH_3 + HC{\equiv}CH$	7,8	32,7	7,2	30,2
$O_2N{-}C_6H_4{-}OH + C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5OH + HO{-}C_6H_4{-}NO_2$	1,0	4,2	1,0	4,2

Il existe pourtant un groupe de réactions dites *isodesmiques* *), pour lesquelles les calculs *ab initio* même en base minimale sans tenir compte de l'interaction de configuration conduisent aux bons résultats (*Tableau* 78).

*) Isos (grec)-égal, desmos (grec)-liaison. Les réactions, où le nombre total et le type des liaisons chimiques formelles sont conservés: absence de dissociation et de ruptures de liaisons.

13.3.2. Mécanismes réactionnels

Le calcul théorique du mécanisme des réactions chimiques, c'est-à-dire, de leur surface d'énergie potentielle, des chemins optimaux de la réaction, de la structure des états transitoires présente une importance particulière du fait qu'il constitue l'*unique possibilité* d'étudier, au niveau microscopique, la structure du système réagissant à tous ses stades étendus entre les domaines stables des produits initiaux et finals.

Le calcul *ab initio* est alors particulièrement requis, car les techniques semi-empiriques, dont les paramétrisations ne peuvent s'aligner que sur les propriétés des produits stables, ne sont pas toujours adéquates dans l'analyse des zones de la surface d'énergie potentielle (notamment, des états transitoires d'une réaction) qui ne répondent pas à des formes thermodynamiquement stables.

Pour donner une idée des possibilités des techniques *ab initio* dans le calcul des mécanismes de réaction, nous allons considérer l'exemple de deux réactions présentant un intérêt exceptionnel pour la chimie organique.

Réaction électrocyclique butadiène ⇌ cyclobutène. Cette réaction a été examinée de près dans le chapitre 11 (paragraphes 11.2.2 et 11.5) sous le jour des différentes approches qualitatives. La justification des règles de Woodward-Hoffmann est basée pour l'essentiel sur le calcul de sa surface d'énergie potentielle.

L'établissement de la surface d'énergie potentielle est nécessaire pour pouvoir trouver la coordonnée réactionnelle, dégager les facteurs énergétiques qui déterminent le résultat stéréochimique du processus. La question principale est de savoir, à quel point la rotation des groupes méthylène du cyclobutène correspond-elle à la vraie coordonnée de la réaction, car tous les autres réarrangements intramoléculaires survenant au cours de la réaction sont ignorés dans l'analyse qualitative d'après Woodward-Hoffmann. Cependant, une simple confrontation des caractéristiques géométriques du cyclobutène et du butadiène montre que les distances interatomiques subissent une brusque variation dans cette réaction :

1,539 Å; R – 1,534 Å; 1,329 Å; θ → 1,336 Å; 1,428 Å; R – 2,819 Å

Ainsi, la rupture de la liaison C—C fait que la distance entre les atomes de carbone correspondants devient presque double de ce qu'elle était.

Pour établir la surface d'énergie potentielle totale de la réaction il est nécessaire de faire varier 24 paramètres indépendants. Une telle procédure demanderait un temps très prolongé du calcul sur ordinateur, c'est pourquoi on se borne à retenir deux variables principales, R et θ, procédant par optimisation des autres variables pour chaque valeur de R et de θ.

Il existe deux options pour la réaction cyclobutène $\longrightarrow$ butadiène, dont le principe est différent: réaction synchrone, lorsque l'étirement de la liaison C—C du cyclobutène (augmentation de la distance R) et la rotation des méthylènes commencent simultanément, et réaction asynchrone (échelonnée), où ces deux processus sont séparés. Le diagramme de la figure 128 représente schématiquement ces deux mécanismes.

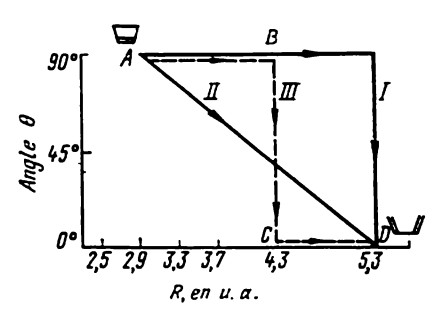


Fig. 128. Représentation schématique du chemin synchrone (courbe *II*) et asynchrone (courbes *III* et *I*) de la réaction cyclobutène-butadiène:

II — variation simultanée de R et θ; *I* — variation de R (tronçon horizontal) et de θ (tronçon vertical); *III* — variation de R (paliers) et de θ (partie verticale).

Un calcul détaillé des zones critiques de la surface d'énergie potentielle de cette réaction (Bunker, Perimhoff, 1971) a conduit aux conclusions suivantes. La rotation des méthylènes du cyclobutène de $\theta = 0°$ à $\theta = 45°$ nécessiterait, à R constant, une énergie supérieure à 400 kcal/mol (1680 kJ/mol). Pour le *cis*-butadiène cette valeur est un peu moins élevée (100 kcal/mol, soit 419 kJ/mol), mais elle demeure quand même de beaucoup supérieure à celle observée expérimentalement. Il découle de ces résultats que ce n'est pas par la rotation des méthylènes que la réaction débute.

Le processus primaire est l'allongement de la liaison C—C dans le cyclobutène. Et ce n'est que lorsque R atteint 2,27 Å (cela correspond à quelque 60 % du déplacement total cyclobutène $\rightarrow$ butadiène) que les méthylènes commencent à tourner. Au cours de cette rotation la valeur de R demeure pratiquement inchangée. Dès que la rotation est terminée (θ ayant varié de 0 à 90°), la distance R reprend sa variation jusqu'à sa valeur d'équilibre dans le butadiène.

Le chemin parcouru par la réaction est schématisé sur la figure 128 (courbe interrompue). De cette façon, c'est d'abord R qui joue le rôle de coordonnée réactionnelle, ensuite c'est θ et, finalement, c'est de nouveau R. Les déplacements selon R et selon θ sont indépendants et la réaction a un aspect échelonné.

Les différences énergétiques entre l'ouverture conrotationnelle et l'ouverture disrotationnelle interdite ne se font sentir que le long du segment BC.

L'énergie dépensée pour l'allongement de la liaison C—C, identique pour les deux mécanismes, est de 25 à 27 kcal/mol (105 à 113 kJ/mol), la rotation nécessitant une moindre dépense énergétique : 20 kcal/mol (84 kJ/mol) dans le cas du mécanisme conrotationnel. Selon les règles de Woodward-Hoffmann, la barrière associée au mouvement conrotationnel a une valeur moins élevée que celle associée au mouvement disrotationnel (de 16 kcal/mol).

L'existence d'une région où θ est la coordonnée réactionnelle et l'indépendance de θ des autres zones de la surface d'énergie potentielle, où la voie empruntée par la réaction est fonction de l'étirement de la liaison C—C, fournissent la réponse à cette question : pourquoi les diagrammes de corrélation et autres approches qualitatives conduisent-ils à la conclusion correcte sur le caractère préférentiel du mouvement conrotationnel.

Des résultats analogues ont été obtenus pour d'autres réactions électrocycliques, telle la conversion du cyclopropyle en cation allyle. De même que dans le cas précédent, la réaction débute par l'étirement de la liaison C—C du cation cyclopropyle, la rotation des groupes CH_2 ne se produisant que lorsque ce premier processus est suffisamment poussé. En accord avec les règles de Woodward-Hoffmann le calcul prédit correctement que c'est le mécanisme disrotationnel qui est favorisé en l'occurrence. Un résultat théorique important est la conclusion qu'au cours de cette réaction, synchrone du point de vue de la distribution électronique, il n'y a pas de mouvement synchrone des noyaux. On voit donc que les calculs détaillés permettent d'approfondir considérablement la connaissance des vrais mécanismes de réaction tout en démontrant combien est complexe le cours optimal même d'une réaction relativement simple.

Réactions de substitution bimoléculaire sur le carbone central. Les réactions de ce type figurent parmi les plus importants représentants du vaste domaine des réactions hétérolytiques où la rupture des anciennes et la formation des nouvelles liaisons sont des processus nettement prononcés.

Dans la réaction de substitution bimoléculaire nucléophile (S_N2) sur le carbone sp^3 il y a inversion de la configuration tétraédrique du carbone, fait déterminé expérimentalement encore en 1870 (P. Walden). Ce résultat est parfaitement expliqué par le calcul théorique effectué sur une série de réactions modèles de type S_N2 (*Tableau 79*).

Comme le montre le calcul *ab initio* de la réaction

$$Y^- \rightarrow \cdots C(R_1)(R_2)(R_3){-}H \;\rightleftharpoons\; \left[\, Y{-}C(1)(2)(3){-}X \,\right]^- \;\rightleftharpoons\; Y{-}C(R_1)(R_2)(R_3)\cdots X^- \rightarrow$$

XVI XVII XVIII

Tableau 79

Energies d'activation de quelques réactions S_N2, valeurs théoriques et expérimentales (en phase gazeuse)

Réaction	kcal/mol	
	théorie	expérience
$CH_4+H^- \rightleftharpoons [CH_5]^- \rightleftharpoons H^-+CH_4$	60,2	—
$CH_3F+F^- \rightleftharpoons [FCH_3F]^- \rightleftharpoons F^-+CH_3F$	7,9	—
$CH_4+F^- \rightleftharpoons [FCH_3H]^- \rightleftharpoons H^-+CH_3F$	3,8	3,6
$CH_3CN+F^- \rightleftharpoons [FCH_3CN]^- \rightleftharpoons CH_3F+CN^-$	17,3	>5

la particule nucléophile Y^- attaque CH_3X de revers en suivant exactement la ligne de la liaison C—X (X étant le groupe qui se détache). Une telle voie réactionnelle conduit à la structure trigonale bipyramidale de l'état transitoire (XVII) où les groupes les plus électronégatifs (nucléophiles) Y et X occupent les positions axiales (voir la règle de polarité, paragraphe 10.4.2). Le détachement de X^- conduit à l'inversion de la configuration stéréochimique auprès de l'atome de carbone (les structures XVII et XVIII sont des isomères optiques, si X et Y sont identiques). On a représenté sur la figure 129 la surface potentielle de l'énergie de la réaction $H^- + CH_4$. On peut y voir que la molécule du substrat attaquée par l'agent conserve bien longtemps sa configuration de départ. On n'observe des changements géométriques importants que dans la zone réactionnelle à proximité de l'état de transition. Ce comportement de la molécule attaquée est en accord avec la règle de Hammond (paragraphe 8.9.2). L'étude d'autres réactions S_N2 conduit à des résultats analogues (*Tableau 79*).

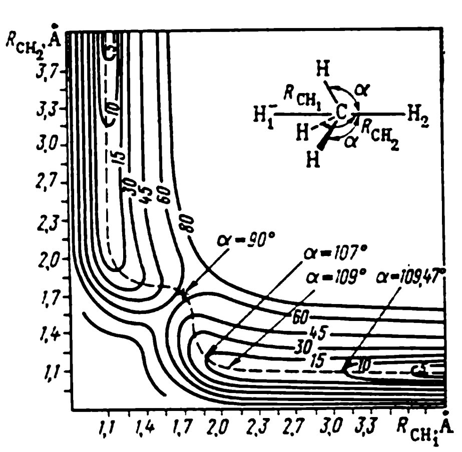


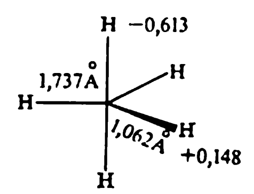
Fig. 129. Surface potentielle d'énergie de la réaction $H^- + CH_4 \rightarrow H + CH_4$:

Courbe interrompue — chemin réactionnel. Les chiffres dans les coupures des courbes donnent les énergies relatives des niveaux en kcal/mol. On a marqué d'une croix le point de col de la surface d'énergie (état de transition).

Une bonne description de la structure de la surface d'énergie potentielle d'une réaction S_N2 n'est possible que si l'on a correcte-

ment choisi la base. Dans un calcul en base minimale la structure trigonale bipyramidale de la réaction 2 (*Tableau 78*) présente un gain énergétique de 8,8 kcal/mol (37 kJ/mol) par rapport au système des réactifs isolés $CH_3F + F^-$ (cela veut dire que la réaction se produirait sans qu'il y ait aucune barrière d'activation). Ce n'est qu'en incluant les fonctions de polarisation (OA *d* pour les atomes de carbone et de fluor, OA *p* pour les hydrogènes) que l'on arrive à prévoir l'existence d'une barrière et de la structure XVII en tant qu'état transitoire de la réaction.

Ce même défaut de la base minimale se fait également sentir dans les calculs semi-empiriques des structures des états transitoires dans les réactions S_N2. Le calcul *ab initio* fournit des données intéressantes sur la structure électronique et géométrique des états de transitions de type XVII. Le calcul met en évidence un très fort allongement et la polarisation des liaisons axiales. Ainsi, les liaisons axiales C—F de la bipyramide trigonale FCH_3F (réaction 2 du *Tableau 79*) sont plus longues de 0,46 Å que la liaison C—F de CH_3F. Les différences entre les propriétés des liaisons axiales et équatoriales sont encore plus marquées dans la structure de transition CH_5^-, pour laquelle nous donnons les longueurs de liaison et les populations atomiques selon Mulliken.



Il ne suffit pas de passer à une base étendue pour assurer un calcul correct de l'énergie d'activation d'une réaction (différence entre les énergies de l'état transitoire et du système des réactifs séparés). La réaction s'accompagnant de la rupture et de la formation de liaisons, il est nécessaire de tenir compte de divers effets de corrélation. L'introduction des corrections corrélationnelles conduit aux barrières d'activation retrouvant les valeurs mesurées pour les réactions S_N2 en phase gazeuse (*Tableau 79*).

A la différence de la substitution bimoléculaire nucléophile, la substitution électrophile sur un carbone sp^3 mène à la rétention de la configuration. Ce résultat stéréochimique trouve une explication satisfaisante dans les résultats du calcul *ab initio* de la structure de l'intermédiaire (état de transition) de la réaction modèle $CH_4 + H^+$.

L'attaque de la particule électrophile H_1^+ est dirigée suivant une arête du tétraèdre (XIX), donnant naissance au cation XX qui possède un plan de symétrie. Le détachement d'un autre proton (H_2^+)

a pour résultat la conservation de la configuration stéréochimique du tétraèdre carbonique.

XIX XX XXI

On possède à l'heure actuelle les résultats d'un bon nombre de calculs *ab initio* relatifs aux chemins et états transitoires de diverses réactions hétérolytiques, ayant lieu non seulement sur un carbone saturé, mais aussi sur des carbones centraux hybridés sp^2 et sp, sur l'atome de silicium, etc.

13.4. QUELQUES CONCLUSIONS ET ORIENTATIONS

Les progrès formidables que connaissent actuellement les ordinateurs ont déjà créé la situation où seul le temps nécessité par un calcul (et, donc, son coût) limite l'application des techniques non empiriques aux problèmes chimiques concrets. A l'appui de cette assertion, référons-nous de nouveau au calcul des conformations du complexe glucide-phosphate comprenant 38 atomes et 158 électrons (paragraphe 7.1).

L'expérience accumulée à ce jour permet cependant, dans nombre de cas, de faire en sorte que le niveau des approximations nécessaires (et, par conséquent, le temps de calcul sur ordinateur) soit en accord raisonnable avec la complexité du problème. Les recommandations ci-dessous ont un caractère assez général.

On peut considérer que le calcul des caractéristiques géométriques principales (longueurs de liaison, angles dièdres et de valence) d'une molécule, d'un ion ou d'un radical sera tout à fait satisfaisant en ne recourant qu'à la base minimale.

Si les variations géométriques ont pour résultat une rehybridation de quelques centres, comme c'est le cas dans les processus d'inversion (paragraphe 13.2.2) ou lorsque la configuration passe à un nouveau type de structure (paragraphe 13.3.2), on ne pourra évaluer correctement les énergies relatives qu'en étendant la base et en y introduisant les fonctions de polarisation.

Le même degré d'approximation est suffisant pour l'analyse de la surface d'énergie potentielle de certaines réactions chimiques où les électrons des paires non partagées et liantes ne sont pas concernés (la formation des dimères d'eau, la réaction $NH_3 + HCl$, etc.), ainsi que pour l'étude énergétique des réactions isodesmiques.

Dans toutes les autres réactions chimiques, en présence d'une rupture totale ou partielle des liaisons (paragraphe 13.3.2) une bonne estimation de la surface d'énergie potentielle de la réaction impose un enregistrement détaillé et souvent très complet des corrections corrélationnelles. Ces corrections sont également à enregistrer lors du calcul des propriétés physiques liées directement à l'opérateur hamiltonien (fréquences des transitions électroniques, constantes de force, etc.). Par ailleurs, dans le calcul des caractéristiques ne se rattachant pas de façon directe à l'opérateur d'énergie (distributions électroniques, moments dipolaires, etc.), ces corrections n'ont qu'une importance secondaire.

La théorie de la structure moléculaire vit aujourd'hui une certaine réorganisation interne. Bien que la méthode de principe permettant son analyse sous tous les aspects (résolution de l'équation de Schrödinger) soit connue depuis une cinquantaine d'années, des procédés concrets (schémas de calcul et approximations efficaces) n'ont été développés qu'au cours des derniers 15 à 20 ans. Quant aux possibilités de leur application aux problèmes chimiques d'intérêt pratique, celles-là n'ont donné leur mesure que tout récemment.

Les aspects essentiels de cette évolution ne se limitent pas au fait d'avoir accumulé une quantité considérable de données de calcul qui demandent à être analysées sous un jour critique ; ce sont surtout : 1) l'apparition de nouvelles conceptions générales, tel le principe de conservation de la symétrie orbitale ; 2) le fait de donner un contenu nouveau à certaines représentations formées auparavant (telles que la théorie de la répulsion entre paires électroniques de valence, l'hybridation, etc.) ; 3) la possibilité pratique de réaliser le calcul théorique des propriétés et de la structure de certains composés (surtout des intermédiaires instables) avec une précision comparable à celle de l'expérience ; 4) la possibilité de jeter un coup d'œil sur les domaines d'une réaction chimique, intermédiaires entre les réactifs et les produits, ce qui est presque inaccessible pour l'expérience.

Pour ne pas s'écarter de la voie que suit actuellement l'évolution de la théorie de la structure, un chimiste doit avoir une idée nette de l'essence et des applications aux problèmes théoriques des méthodes de la chimie quantique, savoir les rattacher aux possibilités d'un calcul concret et choisir le degré approprié des approximations. C'est dans cette optique que nous avons considéré dans ce livre la théorie moderne de la structure moléculaire et ses applications pratiques.

INDICATIONS SUR LA RÉSOLUTION DES PROBLÈMES

Chapitre 1

1.1. Poser que la vitesse de la fusée est mesurée avec la précision $\Delta v \approx \approx 10$ cm/s. Pour la molécule de benzène $\Delta v = \sqrt{\overline{(\Delta v)^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$.

1.8. La fonction est à rechercher sous la forme $\varphi = A \sin(Bx + C)$.

1.9. Utiliser la formule (2.51).

1.10. Trouver le commutateur $[v, V(r)]$.

Chapitre 2

2.1. Se servir des règles de dérivation pour une fonction composée.

2.7. Il faut démontrer que $\mathbf{V}(1s) \neq E_1(1s)$; $\mathbf{T}(1s) \neq E_2(1s)$; $(1s)$ désigne l'orbitale atomique $1s$ de l'hydrogène.

Chapitre 3

3.3. La fonction peut être récrite sous la forme

$$\Psi = N \sum_p (-1)^p \mathbf{P}[\Psi_1(1)\Psi_2(2), \ldots, \Psi_n(n)],$$

où N est le facteur de normalisation, $\mathbf{P}$ est l'opérateur de permutation qui, appliqué à une fonction d'onde, signifie l'échange de coordonnées entre deux électrons et la multiplication par ± 1, en fonction de la parité de la permutation.

3.4. Ne prendre en compte que les OA $1s$ et $2s$ du lithium.

3.5. Dans un atome, les intégrales de Coulomb et d'échange sont toujours positives. Utiliser la relation évidente

$$|\Psi_i(1)\Psi_j(2) - \Psi_k(1)\Psi_l(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \geqslant 0.$$

3.6. Il faut calculer les constantes d'écran S pour l'atome neutre et le cation et se servir de la relation (3.51).

3.8. Pour déterminer le potentiel d'ionisation de l'électron $3d$, il faut soustraire de l'énergie d'un atome dépouillé de deux électrons $4s$ l'énergie d'un atome dépouillé de deux électrons $4s$ et d'un électron $3d$.

3.9. Démontrer la commutation des opérateurs.

3.10. $\langle r^{-3} \rangle = \frac{1}{n^3 a_0^3} \frac{1}{(l+1)(l+1/2)\, l}$, où n, l sont les nombres quantiques.

3.11. Les électrons g apparaissent pour la première fois dans l'élément à $Z = 125$.

3.16. Pour la configuration d^2 sont possibles les termes ^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F.

3.19. La configuration fondamentale (p^2) possède les termes ^1D, ^3P, ^1S. L'excitation conduit à une configuration d'électrons non équivalents (pd), dont les termes sont ^1P et ^3P.

Chapitre 4

4.1. Baser la démonstration sur l'approximation de Born-Oppenheimer.

4.2. Pour la molécule d'azote, faire l'hypothèse que les électrons $1s$ et $2s$ ne participent pas à la formation de la liaison. Pour LiH, ne prendre en compte que les OA $1s$ de l'hydrogène et $2s$ du lithium.

4.5. Les intégrales T_{11}, V_{11}^{a} et (11/11) sont à calculer en coordonnées sphériques et S_{12} en coordonnées elliptiques.

4.12. Prendre A comme paramètre.

Chapitre 5

5.2. Lorsqu'on fait tourner le système de coordonnées, les orbitales p_x, p_y et p_z sont transformées comme des vecteurs unités.

5.5. Utiliser la condition d'orthonormalisation (5.14).

5.6. Les OA hybrides de l'oxygène qui participent à la formation des liaisons OH sont équivalentes: $\mu_1 = \mu_2$. On peut également poser équivalentes les orbitales des paires non partagées. Prendre en compte la condition d'orthogonalité et de normalisation des orbitales moléculaires.

5.9. La configuration des paires électroniques autour de l'atome Re est celle d'un antiprisme carré.

Chapitre 6

6.4. La configuration des complexes est à construire avec des groupes primaires de telle sorte que le nombre de groupes (II) soit maximal.

6.5. Le nœud de coordination possède à l'état cristallin la structure *trans*-octaédrique $[Ti(H_2O)_4Cl_2]^{3+}$. $10Dq \approx 20\,000$ cm^{-1}. $10Dq_{Cl} < 10Dq_{H_2O}$ selon (6.10). Se servir de la figure 56.

6.6. Calculer le diagramme de décomposition des niveaux des orbitales d dans le champ d'un tétraèdre aplati en utilisant le schéma additif. Considérer les transitions électroniques dans la configuration d^9.

Chapitre 7

7.1. Construire la matrice S^{-1} qui est déduite de la condition $S^{-1}S = I$, I étant matrice unité Considérer comme normalisé le jeu initial de base d'orbitales atomiques.

Chapitre 8

8.1. $c_1 = \pm c_2 = \pm c_3 = \pm c_4$.

8.3. $c_2 = \pm c_6$; $c_3 = \pm c_5$.

8.4. Établir un déterminant séculaire pour les hydrocarbures alternants. Pour un hydrocarbure alternant à N atomes numéroter de 1 à n tous les atomes marqués et de $n + 1$ à N tous les atomes non marqués. Pour simplifier, poser $\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_N = 0$. Tenir compte du fait que lorsqu'une ligne d'un déterminant est multipliée par -1, ce déterminant même se trouve multiplié par -1.

8.5. Analyser les équations (7.32) et (7.33), étant donné que tous les $P_{\mu\mu} = 1$.

8.7. Tenir compte du fait que le premier stade de la réaction est l'attaque par Br^+.

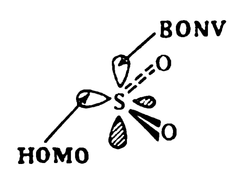
Chapitre 10

10.1. Prendre en considération la formule (10.7), ainsi que le fait que $\varepsilon_i = \int \varphi_i^* H \varphi_i \, dr$, où $\varphi_i = \sum_\mu c_{i\mu} \chi_\mu$.

10.3. Utiliser la formule (4.115) pour trouver $S_{\mu\nu}$ et (10.4) pour $F_{\mu\nu}$. Dans la méthode EHMO l'intégrale de recouvrement fait partie de la condition de normalisation de la fonction d'onde (contrairement aux techniques électroniques π). Par conséquent, les coefficients $c_{i\mu}$ peuvent être supérieurs à 1.

Chapitre 11

11.1. SO_2 possède, sur l'atome de soufre, une orbitale occupée et une orbitale vacante, aptes à former des liaisons avec d'autres atomes:



11.3. Attribuer la valeur —1 aux éléments matriciels non diagonaux correspondant aux orbitales à phases inversées dans l'équation séculaire pour le polyène de Möbius.

11.4. Tenir compte de la symétrie des orbitales *d* du métal.

11.8. Calculer les OM de la formaldimine avec les paramètres de Streitwieser. Pour la prise en compte des termes coulombiens poser $D = 1$; $\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$; $r = 2{,}2\,\text{Å}$; $\gamma_{CC} = \gamma_{CN} = \gamma_{NN}$.

11.10. C'est l'orbitale d_{xz} qui est la plus haute orbitale moléculaire occupée du complexe d'iridium.

RÉPONSES ET SOLUTIONS DES PROBLÈMES

Chapitre 1

1.1. Pour la fusée $\Delta q \approx 2{,}6 \cdot 10^{-36}$ cm, pour la molécule de benzène $\Delta q \approx \approx 2{,}6 \cdot 10^{-10}$ cm.

1.2. e^x pour $-\infty < x \leqslant 0$; xe^{-x^2} pour tout x; $\sin xe^{-x^2}$ pour tout x. La fonction e^{x^2} ne répond pas à la condition de finitude.

1.3. a, b, c, d, f.

1.4. $i\frac{d}{dy}$ est un opérateur auto-adjoint; l'opérateur $a\frac{d}{dy}$ n'est pas auto-adjoint.

1.5. $L_1L_2(\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) = L_1(\alpha_1 L_2 f_1 + \alpha_2 L_2 f_2) = \alpha_1 L_1 L_2 f_1 + \alpha_2 L_1 L_2 f_2$.

1.6. $\left[\frac{d^2}{dx^2}, \; e^{-ax} - \frac{1}{x^n}\right] = 2\left(n\frac{1}{x^{n+1}} - ae^{-ax}\right)\frac{d}{dx} + a^2e^{-ax} - n(n+1) \times \times \frac{1}{x^{n+2}}$.

1.7. $H\Psi_1 = E_1\Psi_1$, $H\Psi_2 = E_2\Psi_2$, $H(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1H\Psi_1 + c_2H\Psi_2 = = c_1E_1\Psi_1 + c_2E_2\Psi_2$.
Si la combinaison de Ψ_1 et Ψ_2 était fonction propre de H, on aurait
$H(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = E(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1E\Psi_1 + c_2E\Psi_2$.
La combinaison linéaire n'est fonction propre de H que lorsque $E_1 = E_2$.

1.8. $\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x$; $E_n = -\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$, où $n = 1, 2, 3, \ldots, \infty$.

1.9. $\langle r^{-1}\rangle = \frac{1}{2n(2Z)^{n-1}}$: $\langle r^2\rangle = \frac{(2n+1)(2n+2)}{(2Z)^{n+2}}$,

$$\langle r^{-2}\rangle = \frac{1}{(2n-1)\,2n\,(2Z)^{n-2}}; \quad \langle r\rangle = \frac{2n+1}{(2Z)^{n+1}}.$$

1.10. C'est possible.

1.11. $E(c) = \int e^{-cr^2}\left|-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right| e^{-cr^2} r^2\,dr = \frac{3c}{2} - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{c}$; $\frac{dE}{dc} = = \frac{3}{2} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{c}} = 0$; finalement, $c = \frac{8}{9\pi}$; $\Psi = e^{-\frac{8}{9\pi}r^2}$.

Chapitre 2

2.1. $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}$. On tire de (2.3):

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}; \quad \theta = \arccos[Z(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2}]; \quad \varphi = \operatorname{arc\,tg}\frac{y}{x}.$$

Alors $\frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi$; $\frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}$; $\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}$ et $\frac{\partial}{\partial x} =$
$= \sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r\sin\theta}\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}$.

On obtient de façon analogue $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$; $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ et $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

2.2. $P_0^0(\cos\theta) = 1$; $P_1^0(\cos\theta) = \cos\theta$; $P_1^1(\cos\theta) = P_1^{-1}(\cos\theta) = \sin\theta$; $P_2^0(\cos\theta) = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$.

2.6. $\langle r^2\rangle = 3a_0^2$.

2.8. $\langle T\rangle = \frac{e^2}{2a_0}$; $\langle V\rangle = -\frac{e^2}{a_0}$.

2.9. $L_xL_y = -\hbar^2\left[z\left(x\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial z} - z\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial x}\right) - y\left(x\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial x} - z\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial x}\right)\right]$;

$L_yL_x = -\hbar^2\left[x\left(\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial y} - y\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - z\left(z\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y} - y\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial z}\right)\right]$.

Par conséquent, $[L_x, L_y] = -\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) = -i\hbar L_z$.

Les autres égalités sont démontrées de manière analogue.

Chapitre 3

3.2. c, d, e — complètement symétriques; b — antisymétrique; a — fonction sans symétrie (fonction de forme générale).

Combinaison symétrique $\frac{1}{\sqrt{2}}[f(1)\,g(2) + f(2)\,g(1)]\,\alpha(1)\,\alpha(2)$.

Combinaison antisymétrique $\frac{1}{\sqrt{2}}[f(1)\,g(2) - f(2)\,g(1)]\,\alpha(1)\,\alpha(2)$.

3.3. Le nombre de permutations possibles est égal à $n!$ La condition de normalisation, compte tenu de l'orthonormalité des fonctions Ψ_i, donne $N^2n! = 1$. $N = (n!)^{-1/2}$.

3.4. $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3!}}|\Psi_1(1)\alpha(1)\quad \Psi_1(2)\beta(2)\quad \Psi_2(3)\alpha(3)|$;

$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3!}}|\Psi_1(1)\alpha(1)\quad \Psi_1(2)\beta(2)\quad \Psi_2(3)\beta(3)|$;

$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3!}}|\Psi_1(1)\alpha(1)\quad \Psi_2(2)\alpha(2)\quad \Psi_2(3)\beta(3)|$;

$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{3!}}|\Psi_1(1)\beta(1)\quad \Psi_2(2)\alpha(2)\quad \Psi_2(3)\beta(3)|$.

3.5. Démontrons que $K_{ij} \leqslant J_{ij}$. Etant donné que

$[\Psi_i(1)\Psi_j(2) - \Psi_k(1)\Psi_l(2)]^2\frac{1}{r_{12}} \geqslant 0$,

et en étendant l'intégration de cette inégalité à l'espace des électrons 1 et 2, il s'avère que l'intégrale résultante est supérieure ou égale à zéro. Cela conduit à la relation

$(ii \mid jj) + (kk \mid ll) \geqslant (ik \mid jl) + (ki \mid lj)$.

La condition $K_{ij} \leqslant J_{ij}$ est un cas particulier, lorsque $l = i$, $k = j$. Maintenant il n'est pas difficile de prouver que $(ij \mid ij)\,(ik \mid ik) \gg (ik \mid jl)^2$ et que $(ij \mid ij) \times \times (ik \mid ik) \gg (ik \mid ij)^2$. La dernière des inégalités s'en trouve vérifiée:

$$I_{ii} + I_{jj} \gg J_{ij}^2.$$

3.6. $I_{\text{Na}} = 7{,}314$ eV, $I_{\text{K}} = 4{,}808$ eV. $I_{\text{Na}}^{\text{exp}} = 5{,}138$ eV, $I_{\text{K}}^{\text{exp}} = 4{,}339$ eV.

3.7.

Atome	Potentiel d'ionisation en eV		
	ζ selon Slater	ζ selon Clementi	Expérience
S	15,10	18,53	10,36
Se	23,21	85,81	9,75
Te	19,86	—	9,01

3.8.

Atome	I_1	I_{3d}	I_1 (exp.)
Fe	11,24	25,05	7,9
Ni	13,36	28,94	7,63
Zn	15,65	32,44	9,39

3.10. Pour l'atome d'hydrogène la constante de couplage spin-orbite

$$A(r) = -\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V(r)}{\partial r} = -\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(-\frac{e^2}{r}\right) = \frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}.$$

Pour l'état p, $\bar{A} = \int \Psi_{2p}^* A(r)\,\Psi_{2p}\,d\tau = \frac{e^2}{2m^2c^2}\,\langle r^{-3}\rangle\,2p$.

Compte tenu de l'indication pour ce problème, on a

$$E_{\text{s-o}} = \frac{1}{2}\bar{A}\hbar^2\,[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] = 1{,}5\cdot 10^{-5}\ \text{eV}.$$

$J = 1/2$, $L = 1$, $S = 1/2$, $n = 2$.

3.11.

Atome	Mg	P	S	Cl
Terme	$^1S_0$	$^4S_{3/2}$	$^3P_2$	$^2P_{3/2}$

3.12. ^1D, ^3P, ^1S.

3.15. Au terme ^5D correspondent les niveaux $^5D_4$, $^5D_3$, $^5D_2$, $^5D_1$, $^5D_0$. Un champ magnétique faible (le champ 10^3 Gs est un champ faible, voir le problème 3.20) fera décomposer les quatre premiers niveaux en, respectivement, 9, 7, 5 et 3 niveaux équidistants (le terme $^5D_0$ ne se décompose pas) séparés par la distance égale à $\beta_M g B$. Vu que $L = S = 2$, $g = 3/2$ pour tous les termes et la décomposition en champ magnétique vaut $3/2\beta_M B = 0{,}9\cdot 10^{-5}$ eV.

3.16. Le diagramme des niveaux est donné par la figure 130.

3.17. Quatre raies.

3.18. $h\nu = h\nu_0 + \beta_M B (g_2 M_{J_2} - g_1 M_{J_1})$. Il faut calculer l'expression en parenthèses pour les différentes transitions et les disposer dans l'ordre d'accroissement de l'énergie.

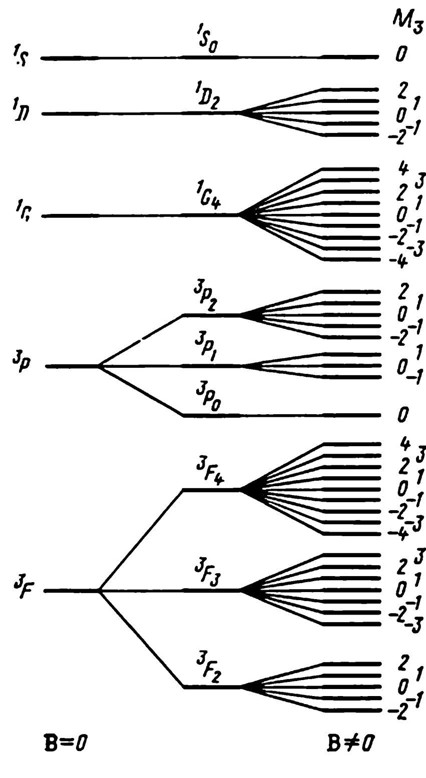


Fig. 130.

3.19. L'effet Zeeman normal aura lieu lors des transitions

$^1P_1 \to {}^1S_0$

$^1P_1 \to {}^1D_2$

L'effet anormal ne se manifestera pas pour l'atome de carbone.

3.20. $E_{^2P_{3/2}} - E_{^2P_{1/2}} \approx 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ eV, $E_1 = \beta_M g B M_J < 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ eV; $B <$ $< 10^3$ Gs.

3.21. La fréquence de transition $\nu = \nu_0 + \frac{\beta_M B}{h} (M_{L_2} - M_{L_1})$, car $g = 1$ (voir le problème 3.18). En utilisant la règle de sélection $\Delta M_L = 0, \pm 1$ (ce qui découle de la condition de constance de la multiplicité lorsque le terme $^1D_2$ devient terme $^1F_3$), on obtient trois fréquences: $\nu_0 - \frac{\beta_M B}{h}$, ν_0, $\nu_0 + \frac{\beta_M B}{h}$. On

peut subdiviser les 15 transitions possibles en trois groupes suivant les fréquences.

3.22. Le spectre présentera trois raies.

Chapitre 4

4.2.
$$\Psi_{N_2} = |p_{z1}\bar{p}_{z2}p_{x1}\bar{p}_{x2}p_{y1}\bar{p}_{y2}| - |\bar{p}_{z1}p_{z2}p_{x1}p_{x2}\bar{p}_{y1}\bar{p}_{y2}| - |p_{z1}\bar{p}_{z2}\bar{p}_{x1}p_{x2}p_{y1}\bar{p}_{y2}| - |p_{z1}\bar{p}_{z2}p_{x1}\bar{p}_{x2}\bar{p}_{y1}p_{y2}| + |\bar{p}_{z1}p_{z2}\bar{p}_{x1}p_{x2}p_{y1}\bar{p}_{y2}| - |\bar{p}_{z1}p_{z2}p_{x1}\bar{p}_{x2}\bar{p}_{y1}p_{y2}| + |p_{z1}\bar{p}_{z2}\bar{p}_{x1}p_{x2}\bar{p}_{y1}p_{y2}| - |\bar{p}_{z1}p_{z2}\bar{p}_{x1}p_{x2}\bar{p}_{y1}p_{y2}|.$$

$$\Psi_{LiH} = a\{|2s\overline{1s}| - |\overline{2s}1s|\} + b|1s\overline{1s}| + c|2s\overline{2s}|\,;$$

a, b et c sont déduits de la condition de minimum de l'énergie.

4.4. Dans la méthode de Roothaan l'énergie totale peut être représentée comme

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}H_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu}\sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\nu}P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)\right].$$

En remplaçant $P_{\mu\nu}$ par l'expression (4.60) et en minimisant suivant les coefficients $c_{i\mu}$ l'expression pour l'énergie totale, on obtient facilement l'équation de Roothaan (4.62).

4.6. C'est la méthode des liaisons de valence.

4.8.

Ψ_A	Ψ_B	
	Combinaisons permises	Combinaisons interdites
s	$s,\ p_x,\ d_{x^2}$	$p_y,\ p_z,\ d_{xy},\ d_{yz},\ d_{xz},\ d_{y^2-z^2}$
p_x	$s,\ p_x,\ d_{x^2}$	$p_y,\ p_z,\ d_{xy},\ d_{yz},\ d_{xz},\ d_{x^2-z^2}$
p_y	$p_y,\ d_{xy}$	$s,\ p_x,\ p_z,\ d_{yz},\ d_{xz},\ d_{x^2},\ d_{y^2-z^2}$
d_{xy}	$p_y,\ d_{xy}$	$s,\ p_x,\ p_z,\ d_{yz},\ d_{xz},\ d_{x^2},\ d_{y^2-z^2}$
d_{x^2}	$s,\ p_x,\ d_{x^2}$	$p_y,\ p_z,\ d_{xy},\ d_{yz},\ d_{xz},\ d_{y^2-z^2}$
$d_{y^2-z^2}$	$d_{y^2-z^2}$	$s,\ p_x,\ p_y,\ p_z,\ d_{xy},\ d_{yz},\ d_{xz},\ d_{x^2-y^2}$

4.9. a) $D_e^{Li_2} > D_e^{Li_2^+}$; b) $D_e^{C_2} > D_e^{C_2^+}$; c) $D_e^{O_2} > D_e^{O_2^-}$; d) $D_e^{N_2^+} < D_e^{N_2^-}$;

e) $D_e^{F_2} < D_e^{F_2^+}$.

4.10.
$$\Psi^{OM} = |(\sigma_g 2s)\,(\overline{\sigma_g 2s})\,(\sigma_u^* 2s)\,(\overline{\sigma_u^* 2s})\,(\pi_u 2p_x)\,(\overline{\pi_u 2p_x})\,(\pi_u 2p_y)\,(\overline{\pi_u 2p_y}) \times (\sigma_g 2p_z)\,(\overline{\sigma_g 2p_z})\,(\pi_g^* 2p_x)\,(\overline{\pi_g^* 2p_x})\,(\pi_g^* 2p_y)\,(\overline{\pi_g^* 2p_y})|.$$

$$\Psi^{LV} = (|p_{z1}\overline{p_{z2}}| - |\overline{p_{z1}}p_{z2}|).$$

4.11. a) $\frac{\partial E_n}{\partial z}=\left\langle \Psi_n \left| \frac{\partial}{\partial z}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2-\frac{Ze^2}{r}\right)\right| \Psi_n\right\rangle =$

$$=\left\langle \Psi_n \left| -\frac{e^2}{r} \right| \Psi_n\right\rangle = \frac{\bar{V}(r)}{Z};$$

$E_n=-\frac{Z^2}{n^2}\left(\frac{e^2}{2a_0}\right)$ et $\bar{V}(r)=-\frac{Z^2}{n^2}\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$.

b) $\frac{\partial E_n}{\partial m_e}=\left\langle \Psi \left| \frac{\hbar^2}{2m_e^2}\nabla^2 \right| \Psi\right\rangle$; $\frac{\partial E_n}{\partial m_e}=-\frac{Z^2e^4}{2n^2\hbar^2}=-\frac{Z^2}{n}\frac{e^4m_e}{2n^2\hbar^2}$,

soit $\bar{T} = -E$.

4.12. $\frac{\partial E}{\partial A}=\left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial A} \right| \Psi\right\rangle=\left\langle \Psi \left| \frac{\partial U}{\partial A} \right| \Psi\right\rangle$;

$$\frac{\partial E}{\partial A}=-\left[1-\frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2mA}}(n+1/2)\right];$$

$$\frac{\partial U}{\partial A}=\frac{\bar{U}}{A}.$$

Alors $\bar{U} = -A\left[1-\frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2mA}}(n+1/2)\right]$; $\bar{T} = E - \bar{U}$ et $\bar{T}=\frac{A\alpha\hbar}{\sqrt{2mA}}(n+1/2)\times$ $\times\left[1-\frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2mA}}(n+1/2)\right]$.

Chapitre 5

5.1. $\lambda_1 = 2\varphi_1 + \varphi_2$, $\lambda_2 = 3\varphi_1 + 2\varphi_2$.

5.3. 120°,

$$\left.\begin{aligned} tr_1&=\frac{1}{\sqrt{3}}(s+\sqrt{2}\,p_y);\\ tr_2&=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(s-\frac{\sqrt{6}}{2}p_x-\frac{\sqrt{2}}{2}p_y\right);\\ tr_3&=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(s+\frac{\sqrt{6}}{2}p_x-\frac{\sqrt{2}}{2}p_y\right).\end{aligned}\right\}$$

5.4. Lorsque le nombre de liaisons cumulées est pair, c'est l'isomérie *cis-trans* qui est possible; leur nombre impair rend possible l'isomérie optique.

5.6.

$$\left.\begin{aligned}\varphi_1&=\frac{1}{\sqrt{5}}(s+2p_x)\\ \varphi_2&=\frac{1}{\sqrt{5}}(s-0{,}5p_x+1{,}963p_y)\end{aligned}\right\} sp^4 \qquad (2.33)$$

$$\left.\begin{aligned}\varphi_3&=\sqrt{0{,}3}\,(s-0{,}5p_x-0{,}646p_y+1{,}291p_z)\\ \varphi_4&=\sqrt{0{,}3}\,(s-0{,}5p_x-0{,}646p_y-1{,}291p_z)\end{aligned}\right\} sp^{2,33}.$$

L'angle entre les paires non partagées est égal à 115° 15'.

5.7. Angulaire, triangulaire, pyramidale (atome central: I), bisphénoïde, tétraèdre, pyramide, octaèdre, angulaire, bisphénoïde (atome central: Al), tétraèdre.

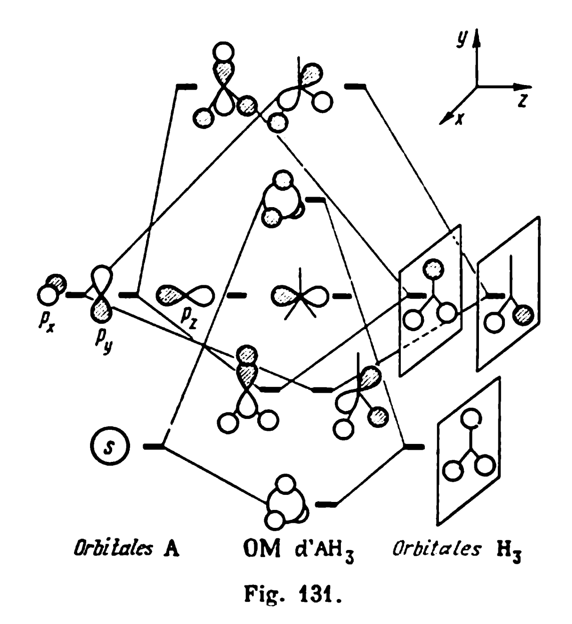


Fig. 131.

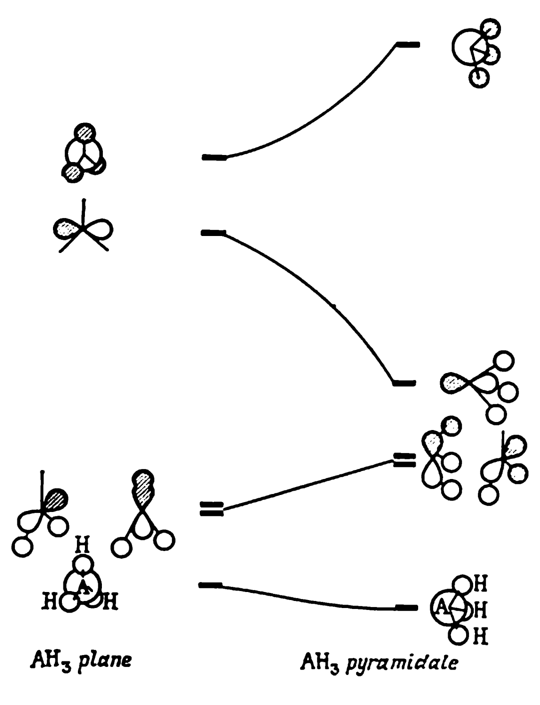


Fig. 132.

5.10. Les orbitales des molécules AH_3 sont montrées sur la figure 131. La figure 132 présente la structure des OM dans la forme plane et lors de la déformation angulaire vers la forme pyramidale. Dans le tableau ci-dessous on trouve quelques exemples illustrant la structure géométrique des molécules AH_3 :

Système	Nombre d'électrons	Géométrie
H_3^{2+}	2	Pyramidale
BH_3	6	Plane
$BH_3 \leftarrow CO$	8	Pyramidale
CH_3^+	6	Plane
NH_3, OH_3^+	8	Pyramidale

Chapitre 6

6.1. $\langle r^4 \rangle \approx 10^{-32}$ cm^4; $10Dq \approx 0,5$ eV.
6.2. Les niveaux p se décomposent dans les champs C_{4v}, D_{4h}, D_3, C_{2v}.
6.3. Allongées.
6.4.

Pour MX_4Y_2

Energie des orbitales d	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
4 ligands X : groupe primaire (II)	$-4,28Dq_x$	$12,28Dq_x$	$2,28Dq_x$	$-2,57Dq_x$	$-2,57Dq_x$
2 ligands Y : groupe primaire (II)	$-2,14Dq_y$	$6,14Dq_y$	$1,14Dq_y$	$-2,57Dq_y$	$-2,57Dq_y$
Total ($Dq_y = 1,25Dq_x$)	$-6,955Dq_x$	$19,55Dq_x$	$3,705Dq_x$	$-5,783Dq_x$	$-5,783Dq_x$

Pour MX_3Y_3

Energie des orbitales d	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
2 ligands X : groupe primaire (II)	$-2,14Dq_x$	$6,14Dq_x$	$1,14Dq_x$	$-2,57Dq_x$	$-2,57Dq_x$
2 ligands Y : groupe primaire (II)	$2,14Dq_y$	$6,14Dq_y$	$1,14Dq_y$	$-2,57Dq_y$	$-2,57Dq_y$
1 ligand X : groupe primaire (I)	$5,14Dq_x$	$-3,14Dq_x$	$-3,14Dq_x$	$0,57Dq_x$	$0,57Dq_x$
1 ligand Y : groupe primaire (I)	$5,14Dq_y$	$-3,14Dq_y$	$-3,14Dq_y$	$0,57Dq_y$	$0,57Dq_y$
Total ($Dq_y = 1,25Dq_x$)	$6,75Dq_x$	$6,75Dq_x$	$-4,5Dq_x$	$-4,5Dq_x$	$-4,5Dq_x$

6.7. La répartition des électrons dans les complexes tétraédriques (de symétrie T_d) à champ des ligands fort se présente comme suit:

Nombre d'électrons	Atome central	Configuration électronique	Nombre d'électrons non appariés	Etat fondamental
1	Ti^{3+}	$(e)^1$	1	^2E
2	V^{3+}	$(e)^1$ $(e)^1$	2	$^3A_2$
3	Cr^{3+}	$(e)^2$ $(e)^1$	1	^2E
4	Mn^{2+}	$(e)^2$ $(e)^2$	0	$^1A_1$
5	Fe^{3+}	$(e)^2$ $(e)^2$ $(t_2)^1$	1	$^2T_2$
6	Fe^{2+}, Co^{3+}	$(e)^2$ $(e)^2$ $(t_2)^1$ $(t_2)^1$	2	$^3T_1$
7	Co^{2+}	$(e)^2$ $(e)^2$ $(t_2)^1$ $(t_2)^1$ $(t_2)^1$	3	$^4A_2$
8	Ni^{2+}	$(e)^2$ $(e)^2$ $(t_2)^2$ $(t_2)^1$ $(t_2)^1$	2	$^3T_1$
9	Cu^{2+}	$(e)^2$ $(e)^2$ $(t_2)^2$ $(t_2)^2$ $(t_2)^1$	1	$^2T_2$
10	Zn^{2+}	$(e)^2$ $(e)^2$ $(t_2)^2$ $(t_2)^2$ $(t_2)^2$	0	$^1A_1$

6.8.

Métal	Orbitales de groupe des ligands de type σ	Orbitales de groupe des ligands de type π	Représentation du groupe
s	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$	—	a_{1g}
d_{z^2}	—	—	a_{1g}
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_2+\sigma_4-\sigma_1-\sigma_3)$	—	b_{1g}
p_z	—	$\frac{1}{2}(\pi_{2x}-\pi_{4y}+\pi_{3y}-\pi_{1x})$	a_{2u}
p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{1y}-\pi_{3x})$	e_u
p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3-\sigma_1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{4x}-\pi_{2y})$	e_u
d_{xy}	—	$\frac{1}{2}(\pi_{2y}+\pi_{4x}+\pi_{3x}+\pi_{1y})$	b_{2g}
d_{xz}	—	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{2x}+\pi_{4y})$	e_g
d_{yz}	—	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{3y}+\pi_{1x})$	e_g

Voir la figure 133.

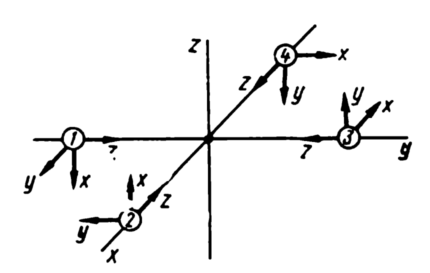


Fig. 133. Systèmes de coordonnées général et local pour un complexe carré.

6.11. a) Complexe octaédrique (O_h).
Champ faible : d^1, d^2, d^4, d^6, d^7, d^9.
Champ fort : d^1, d^2, d^4, d^5, d^7, d^9.
b) Complexe tétraédrique (T_d).
Champ faible : d^1, d^3, d^4, d^6, d^8, d^9.
Champ fort : d^1, d^3, d^5, d^6, d^8, d^9.

Chapitre 7

7.1. Si l'on désigne par $\bar{S}_{ij}$ les éléments de matrice S^{-1}, la condition (7.6) pour $N = 2$ s'écrira

$$\begin{pmatrix}\bar{S}_{11} & \bar{S}_{12}\\ \bar{S}_{12} & \bar{S}_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}S_{11} & S_{12}\\ S_{12} & S_{22}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}.$$

D'où $\bar{S}_{11}=\frac{S_{22}}{\Delta}$, $\bar{S}_{12}=-\frac{S_{12}}{\Delta}$, $S_{22}=\frac{S_{11}}{\Delta}$, où $\Delta=\begin{vmatrix}S_{11} & S_{12}\\ S_{12} & S_{22}\end{vmatrix}=S_{11}S_{22}-$ $-S_{12}^2$. En désignant par $\tilde{S}_{ij}$ les éléments $S^{-1/2}$, on a

$$\begin{pmatrix}\tilde{S}_{11} & \tilde{S}_{12}\\ \tilde{S}_{12} & \tilde{S}_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\tilde{S}_{11} & \tilde{S}_{12}\\ \tilde{S}_{12} & \tilde{S}_{22}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\bar{S}_{11} & \bar{S}_{12}\\ \bar{S}_{12} & \bar{S}_{22}\end{pmatrix},$$

par conséquent,

$$\begin{cases}\tilde{S}_{11}=\tilde{S}_{22};\\ \tilde{S}_{11}^2+\tilde{S}_{12}^2=\frac{1}{\Delta};\\ 2\tilde{S}_{11}\tilde{S}_{12}=-\frac{S_{12}}{\Delta}.\end{cases}$$

Maintenant, $\tilde{S}_{11}$ et $\tilde{S}_{12}$ peuvent être obtenus explicitement ; les OA orthogonalisées λ_1 et λ_2 sont données, respectivement, par

$$\lambda_1=\varphi_1\tilde{S}_{11}+\varphi_2\tilde{S}_{12};$$

$$\lambda_2=\varphi_1\tilde{S}_{12}+\varphi_2\tilde{S}_{22}.$$

Chapitre 8

8.1. $\varphi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 + \frac{1}{2}\chi_4;$

$\varphi_2 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{2}\chi_2 - \frac{1}{2}\chi_3 - \frac{1}{2}\chi_4;$

$\varphi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{2}\chi_2 - \frac{1}{2}\chi_3 + \frac{1}{2}\chi_4;$

$\varphi_4 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 - \frac{1}{2}\chi_4.$

En tenant compte des propriétés des OM dégénérées, construire φ_2 et φ_3 avec leurs nœuds sur les atomes.

8.2. L'énergie de la structure rectangulaire $E = 4\alpha + 8{,}08\beta$; l'énergie de la structure carrée est égale à $4\alpha + 4\beta$. Les niveaux énergétiques du rectangle sont $\varepsilon_{1,4} = \alpha \pm 4\beta$, $\varepsilon_{2,3} = \alpha \pm 0{,}04\beta$.

8.3. $x_1 = -2{,}107$, $x_2 = -1{,}167$, $x_3 = -1$, $x_4 = 0{,}841$, $x_5 = 1$, $x_6 = 1{,}934$.

$\varphi_1 = 0{,}521\chi_1 + 0{,}419\chi_2 + 0{,}361\chi_3 + 0{,}343\chi_4 + 0{,}361\chi_5 + 0{,}419\chi_6;$

$\varphi_2 = 0{,}571\chi_1 + 0{,}191\chi_2 - 0{,}349\chi_3 - 0{,}598\chi_4 - 0{,}349\chi_5 + 0{,}191\chi_6;$

$\varphi_3 = 0{,}500\chi_2 + 0{,}500\chi_3 - 0{,}500\chi_5 - 0{,}500\chi_6;$

$\varphi_4 = 0{,}546\chi_1 - 0{,}366\chi_2 - 0{,}238\chi_3 + 0{,}566\chi_4 - 0{,}238\chi_5 - 0{,}366\chi_6;$

$\varphi_5 = 0{,}500\chi_2 - 0{,}500\chi_3 + 0{,}500\chi_5 - 0{,}500\chi_6;$

$\varphi_6 = 0{,}323\chi_1 - 0{,}393\chi_2 + 0{,}437\chi_3 - 0{,}452\chi_4 + 0{,}437\chi_5 - 0{,}393\chi_6.$

8.4. Le déterminant pour un HA s'écrit

$$\det(\varepsilon) = \begin{vmatrix} -\varepsilon & 0 & 0 & \dots & 0 & \beta_{1,n+1} & \dots & \beta_{1,N} \\ 0 & -\varepsilon & 0 & \dots & 0 & \beta_{2,n+1} & \dots & \beta_{2,N} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\varepsilon & \beta_{n,n+1} & \dots & \beta_{n,N} \\ \beta_{1,n+1} & \dots & & & \beta_{n,n+1} & -\varepsilon & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta_{1,N} & \dots & & & \beta_{n,N} & 0 & \dots & -\varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

(les n premières lignes et les n premières colonnes; les $N-n$ dernières lignes et les $N-n$ dernières colonnes)

En changeant successivement les signes associés à n lignes et $N-n$ colonnes, on obtient l'expression

$$\det(\varepsilon) = (-1)^N \det(-\varepsilon).$$

Par conséquent, N étant pair, l'équation séculaire ne contiendra que les puissances paires d'ε, alors qu'à N impair seules seront retenues les puissances impaires et $\varepsilon_i = 0$. Dans ce cas $\varepsilon_{N-(i-1)} = \varepsilon_i$. Pour les coefficients des OM ($c_{i\mu}$) on a

$$-\varepsilon_i c_{i\mu} + \sum_{\nu=n+1}^{N} c_{i\nu}\beta_{\mu\nu} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, n.$$

Remplaçons i par $N-(i-1)$:

$$-\varepsilon_{N-(i-1)} c_{N-(i-1),\mu} + \sum_{\nu=n+1}^{N} c_{N-(i-1),\nu}\beta_{\mu\nu} = 0.$$

On voit que $-c_{N-(i-1),\,\mu}$ et $c_{N-(i-1),\,\nu}$ sont également racines de l'équation séculaire et

$$c_{N-(i-1),\,\mu} = -c_{i\mu} \qquad (\mu = 1, 2, \ldots, n);$$

$$c_{N-(i-1),\,\nu} = c_{i\nu} \qquad (\nu = n+1, n+2, \ldots, N).$$

Ainsi, les OM ont la forme

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^{n} c_{i\mu}\chi_\mu + \sum_{\mu=n+1}^{N} c_{i\mu}\chi_\mu;$$

$$\varphi_{N-(i-1)} = \sum_{\mu=1}^{n} c_{i\mu}\chi_\mu - \sum_{\mu=n+1}^{N} c_{i\mu}\chi_\mu.$$

8.5. Les $\gamma_{\mu\nu}$ non voisines sont nulles. Les $P_{\mu\nu}$ pour atomes voisins sont toujours les mêmes.

8.7. Dans le second cas il se forme un ion carbonium de type allylique qui, comme cela a été dit, permet la délocalisation de la charge positive. On a alors un cation allyle de stabilité élevée. Une telle délocalisation n'est pas possible pour l'ion carbonium de la première réaction. Le calcul de L montre, en effet, que la bromation conduit aux proportions à peu près égales des produits d'addition.

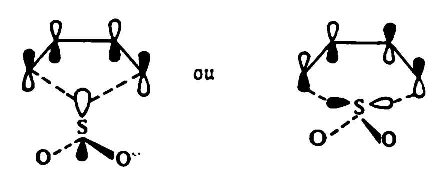
8.8. $N_{\max} = 2\sqrt{2}$.

Chapitre 10

10.3. $S_{11} = 1$, $S_{12} = 0{,}5610$, $\varepsilon_1 = -22{,}0288$ eV, $\varepsilon_2 = 0{,}0038$ eV. Alors
$\varphi_1 = 0{,}3666\chi_1 + 0{,}7472\chi_2$;
$\varphi_2 = -1{,}1511\chi_1 + 0{,}9492\chi_2$;
$E = 2\varepsilon_1 = -44{,}0576$ eV.

Chapitre 11

11.1. a) Est permise dans ce cas une addition linéaire concertée ($\pi^4_s + \omega^2_s$):



b) Addition ($\sigma^2_s + \pi^2_s$).

11.2. Figure 134. Les deux réactions sont thermiquement permises.

11.3. L'équation séculaire a la forme

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & -1 \\ 1 & 0 & -1 & x \end{vmatrix} = 0, \text{ d'où } x_{1,2} = \sqrt{2}; \quad x_{3,4} = -\sqrt{2}.$$

Trouver la forme des OM.

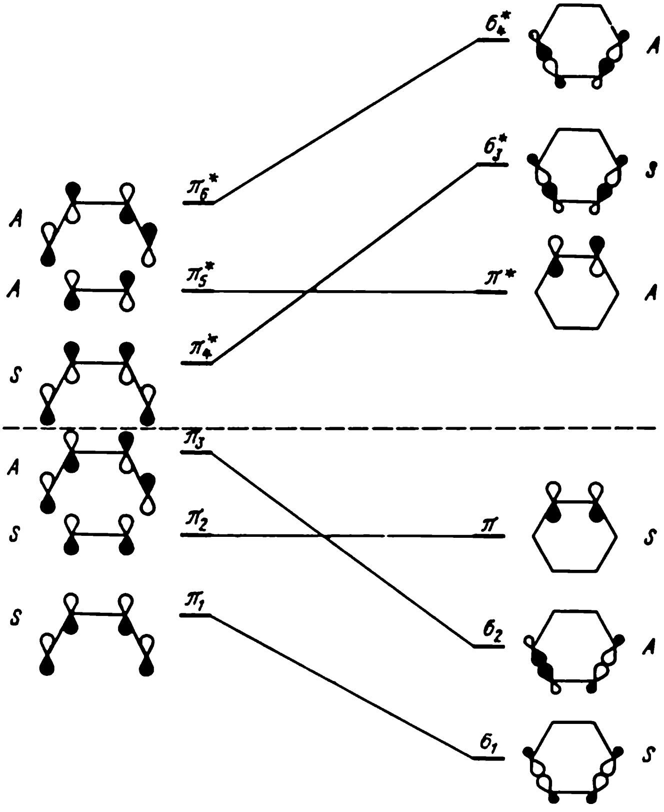


Fig. 134. Diagramme de corrélation pour la cycloaddition ($\pi^4_s + \pi^2_s$) éthylène + + butadiène.

11.5.

Nombre d'électrons	Polyène			Déplacement thermiquement permis
	neutre	cation	anion	
2	—	[1, 2]	—	s, sans inversion
4	[1, 3]	[1, 4]	[1, 2]	a, sans inversion s, avec inversion
6	[1, 5]	[1, 6]	[1, 4]	s, sans inversion a, avec inversion
$4n$	[1, $(4n-1)$]	[1, $4n$]	[1, $(4n-2)$]	a, sans inversion s, avec inversion
$4n+2$	[1, $(4n+1)$]	[1, $(4n+2)$]	[1, 4]	s, sans inversion a, avec inversion

11.7.

11.8. Le produit formé est la diazo-1,3 étidine.

11.9. Le méthylène singulet possède les OM limites semblables à celles de SO_2 (problème 11.1), la dernière OM occupée étant de type σ. Deux structures de transition sont possibles:

$\pi_s^2 + \omega_s^2$ I $\qquad$ $\pi_s^2 + \omega_a^2$ II

Le calcul du nombre de composantes $(4q + 2)_s$ et $(4q)_a$ selon la règle générale de Woordward-Hoffmann démontre que c'est la structure II qui est thermiquement permise. Notez qu'elle correspond à un cycle trigonal de Möbius à 4 électrons.

11.10. Les orbitales moléculaires limites sont disposées comme suit:



Cela explique la possibilité de l'addition à partir d'un état transitoire à trois centres, la configuration des liaisons de l'atome de carbone étant maintenue:

ANNEXES

I. Unités atomiques *) (u.a.)

Grandeur	Notation	Valeur des unités atomiques dans le Système International d'unités	Valeur de la grandeur physique en u.a.
Masse de l'électron	m_e	$0,9109534 \times 10^{-30}$ kg	1
du proton	M	$1,6726485 \times 10^{-27}$ kg	1836,15
du neutron	M_n	$1,6749543 \times 10^{-27}$ kg	1838,68
Longueur du rayon de Bohr	$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$	$0,52917706 \times 10^{-10}$ m	1
Temps d'un parcours d'une orbite de l'atome d'hydrogène	$\tau_0 = \frac{a_0 \hbar}{e^2}$	$2,41889 \times 10^{-17}$ s	2π
Energie d'ionisation de l'atome d'hydrogène	$\frac{e^2}{a_0}$	$4,35942 \times 10^{-18}$ J	1
Vitesse de la lumière dans le vide	c	299792458 m/s	137,036
Constante de Planck	h	$6,626176 \times 10^{-34}$ J·s	1
	$\hbar$	$1,0545887 \times 10^{-34}$ J·s	1/2
Charge de l'électron	e	$1,6021892 \times 10^{-19}$ C	1
Magnéton de Bohr	$\beta_M = \frac{eh}{2m_e}$	$9,274078 \times 10^{-24}$ J·T^{-1}	1/4
Double constante de structure fine	$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$	0,0072973506	
Facteur g pour l'électron	$\frac{g}{2}$	1,0011596567	
Constante de Rydberg	$R_\infty = \frac{e^2}{2a_0 hc}$	$1,097373177 \times 10^7$ m^{-1}	
Constante de Boltzmann	$k_B = \frac{R}{N_A}$	$1,380662 \times 10^{-23}$ J/deg	
Constante universelle des gaz	R	8,31441 J/mol·deg	
Constante d'Avogadro	N_A	$6,022045 \times 10^{23}$ mol^{-1}	

*) Valeurs recommandées des constantes physiques fondamentales, révisées en 1973.

II. Conversion des unités énergétiques

	erg	eV	cm^{-1}	kcal/mol	u.a.	1 J
1 erg	1	$6,2415 \times 10^{11}$	$5,0340 \times 10^{15}$	$1,4393 \times 10^{13}$	$2,2937 \times 10^{10}$	10^{-7}
1 eV	$1,6022 \times 10^{-12}$	1	8065,5	23,061	$3,6749 \times 10^{-2}$	$1,6022 \times 10^{-19}$
1 cm^{-1}	$1,9865 \times 10^{-16}$	$1,2398 \times 10^{-4}$	1	$2,8592 \times 10^{-3}$	$4,55634 \times 10^{-6}$	$1,9865 \times 10^{-23}$
1 kcal/mol	$6,9477 \times 10^{-14}$	$4,3363 \times 10^{-2}$	349,75	1	$1,5936 \times 10^{-3}$	$6,9477 \times 10^{-21}$
1 u.a.	$4,3598 \times 10^{-11}$	27,212	219474,6	627,52	1	$4,3598 \times 10^{-18}$
1 J	10^{7}	$6,2441 \times 10^{18}$	$5,034 \times 10^{22}$	$1,4393 \times 10^{20}$	$2,2937 \times 10^{17}$	1

BIBLIOGRAPHIE

1. **Базилевский М. В.** Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул (Méthode des orbites moléculaires et réactivité des molécules organiques). Москва, Химия, 1969.
2. **Берсукер И. Б.** Электронное строение и свойства координационных соединений (Structure électronique et propriétés des composés de coordination). Ленинград, Химия, 1976.
3. **Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О.** Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии (Méthodes semi-empiriques des orbitales moléculaires en chimie quantique). Москва, Наука, 1976.
4. **Давтян О. К.** Квантовая химия (Chimie quantique). Москва, Высшая школа, 1962.
5. **Дашевский В. Г.** Конфигурация органических молекул (Configuration des molécules organiques). Москва, Химия, 1974.
6. **Дмитриев И. С.** Симметрия в мире молекул (Symétrie dans le monde moléculaire). Сер. « Вопросы современной химии ». Ленинград, Химия, 1976.
7. **Кругляк Ю. А., Дядуша Г. Г., Куприевич А. В., Подольская Л. М., Каган Г. И.** Методы расчета электронной структуры и спектров молекул (Méthodes de calcul de la structure électronique et des spectres moléculaires). Киев, Наукова Думка, 1969.
8. **Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К.** Химическая связь (Liaison chimique). Киев, Вища школа, 1975.
9. **Blokhintsev A.** Principes de mécanique quantique. Moscou, Editions Mir, 1981.
10. Chemical reactivity and reaction paths. Ed. by **G. Klopman**, New York, 1974.
11. **Coulson Ch.** Valence. Oxford, 1961.
12. **Dewar M.** The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, New York, 1969.
13. **Dewar M. J. S., Kelemen J.** J. Chem. Education. 1971, 48 (n° 8) 494-501.
14. **Eyring H., Walter J. a. o.** Quantum Chemistry, G.B., 1946.
15. **Feinberg M. J., Ruedenberg K.** J. Chem. Physics, 1971, 54, (4).
16. **Gilchrist T., Storr R.** Organic Reactions and Orbital Symetry, Cambridge, 1972.
17. **Gillespie R.** Molecular Geometry, London, 1972.
18. **Gimarc B. M.** Accounts of Chemical Research, 1974, 7, 384.
19. **Henry F.** Schaefer III. The electronic structure of Atoms and Molecules, London, Addison-Wesley Publishing C., 1972.
20. **Hoffmann R.** J. Chem. Physics., 1964, 39, 1397.
21. **Jaffe H., Orchin M.** Symmetry in Chemystry, New York, 1965.
22. **Kauzmann W.** Quantum chemistry. An introduction. New York, 1957.

23. **Krishnamurthy** R., **Schaap** W. B. J. Chemical Education, 1969, 46, (n° 12), 799; 1970, 47 (n° 61), 433.
24. **Landau** L., **Lifchitz** E. Mécanique quantique, Moscou, Editions Mir, 1974.
25. **Lehr** R., **Marchand** A. Orbital Symmetry. A Problem-Solving Approach, New York, 1972.
26. **Murrell** J., **Kettle** S. a. o. Valence Theory. London, 1965.
27. **Orgel** G. An Introduction to Transition Metal Chemistry. London, 1961.
28. **Peacock** T. Electronic Properties of Aromatic and Heterocyclic Molecules, London, 1965.
29. **Pople** J. A., **Beveridge** D. L. Approximate Molecular Orbital Theory. New York Me Graw-Hill, 1970.
30. **Roberts** J. Notes on Molecular Orbital Calculations. New York, 1961.
31. **Sinanoglu** O. Modern Quantum Chemistry, New York, 1965.
32. **Slater** J. Electronic Structure of Molecules. New York, 1963.
33. **Streitwiser** A. Molecular Orbital Theory. For Organic Chemists, New York. 1961.
34. **Wilson** C. W. Jr., **Goddard** W. A. Theoret. Chim. Acta. 1972, 26 (3).
35. **Woodward** R., **Hoffmann** H. The Conservation of Orbital Symetry. Weinheim, 1970.
36. **Zulicke** L. Quantenchemie. Berlin, 1973.

INDEX ALPHABÉTIQUE

TABLE DES MATIÈRES

DANS LA MÊME COLLECTION

COURS DE PHYSIQUE GÉNÉRALE

(en cinq volumes)

par D. Sivoukhine

Tome II. Thermodynamique et physique moléculaire

La conjonction de la thermodynamique et de la physique moléculaire, qui est usuelle en U.R.S.S., se justifie par ce que ces parties de la physique sont consacrées à l'étude des processus macroscopiques évoluant dans des corps constitués d'énormes quantités d'atomes et de molécules. L'auteur estime indispensable d'illustrer l'exposé de l'axiomatique de la thermodynamique par des conceptions moléculaires, considérant que dans un cours de physique générale il importe surtout de bien mettre en évidence les lois régissant la forme thermique du mouvement de la matière et les phénomènes physiques qui y sont intimement liés. En ce qui concerne l'exposé de la physique moléculaire, qui ne se base ici que sur la mécanique classique, s'en trouvent forcément éliminées certaines questions qui doivent faire appel à des conceptions quantiques. Ces questions seront traitées dans les parties ultérieures du cours.